1-6 15/-

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

117. BAND

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 117 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1 u. 2

Originalabhandlungen

Seite

Brintzinger, H. und **Rost, B.**, Die potentiometrische Ferrotitan-Analyse (mit 1 Abbildung) 1

Brintzinger, H. und **Rost, B.**, Die potentiometrische Ferrovanadin-Analyse (mit 2 Abbildungen) 4

Wirtz, H., Über die Trennung von Tantal und Niob 6

Ullrich, F., Über die Bestimmung des Schwefels in titanhaltigen Kohlenaschen. Beitrag zur Bariumsulfatfällung in Gegenwart von Titansalzen 10

Gisiger, L., Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz unter Anwendung der Tauchfiltration. Das Aufarbeiten der Molybdänrückstände (mit 1 Abbildung) 17

Castiglioni, A., Über Piperazinbestimmung 25

Kühnel Hagen, S., Über die jodometrische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung 26

Straumanis, M. und **Ogrinš, Br.**, Zur gravimetrischen Bestimmung des Molybdäns als Molybdäntrioxyd (mit 3 Abbildungen) 30

Ripan-Tilici, Raluca, Neue konduktometrische Bestimmung derselenigen Säure mit Silber-Ion (mit 1 Abbildung) 47

Jensen, K. A., Fluorescierende Indikatoren II 50

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (H. Kayser. L. Zehnder) 51

Qualitative und quantitative Spektralanalyse (W. Seith. Walther Gerlach. H. Lundegårdh. P. Jolibois und R. Bossuet. R. L. Mitchell und I. M. Robertson. R. Lindemann. R. L. Mitchell. A. K. Russanow. H. Schlegel. G. Balz. F. Rohner. W. Seith und A. Keil. H. Kircher. A. Gatterer.

Fortsetzung III. Umschlagseite

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

117. BAND

MIT 56 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhalt des 117. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Arbatsky, I. W., Nomogramme für die Titration von Carbonaten (mit 2 Abbildungen) 261

Brintzinger, H. und **Rost, B.**, Die potentiometrische Ferrotitan-Analyse (mit 1 Abbildung) 1

Brintzinger, H. und **Rost, B.**, Die potentiometrische Ferrovanadin-Analyse (mit 2 Abbildungen) 4

Castiglioni, A., Über Piperazinbestimmung 25

Claassen, A., Die maßanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung von Zirkon und Hafnium, einzeln und auch nebeneinander, mit seleniger Säure 252

Cocosinschi, Al. St., Reaktionen zur Prüfung von Gegenständen auf Galalith oder Horn 103

Foschini, A. und **Talenti, M.**, Über die Bestimmung des Formaldehyds. I. Mitteilung: Wasserstoffperoxydmethode 94

Gisiger, L., Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz unter Anwendung der Tauchfiltration. Das Aufarbeiten der Molybdänrückstände (mit 1 Abbildung) 17

Jackerott, K. A. und **Reimers, F.**, Quantitative Bestimmung von Nicotinsäurediäthylamid und Phthalsäure-bis-diäthylamid . . . 415

Jensen, K. A., Fluorescierende Indikatoren II 50

Kienitz, H. und **Rombock, Lucia**, Über eine Mikrobestimmung des Rhodiums mit Thionalid 241

Kraus, R., Die Verpuffung mit Natriumsuperoxyd als einfaches analytisches Verfahren zur Bestimmung von Halogen, Schwefel und anderen Bestandteilen in organischen Stoffen 243

Krokowski, T., Über die Fällung des Zinns aus alkalischer Lösung mit Bromwasser 105

Krüger, A., Über eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der an Alkali gebundenen Schwefelsäure (Vorläufige Mitteilung) . 333

Krüger, D., Zur Charakterisierung von Acetylsalicylsäure-Präparaten. Die jodometrische Bestimmung der Salicylsäure (mit 1 Abbildung) 318

Krustinsons, J., Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. I. $CaC_2O_4.H_2O$ (mit 1 Abbildung) 330

Kühnel Hagen, S., Über die jodometrische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung 26

Mahr, C., Maßanalytische Bestimmung des Thiocarbamids 91

Mahr, C. und **Ohle, Hertha**, Maßanalytische Bestimmung von Chlorat und Bromat 389

Martin, H., Oettinger, W. und **Kuhn, W.**, Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von freiem Chlor in Phosgen (mit 5 Abbildungen) 305

Mayr, C. und **Prodinger, W.**, α-Nitro-β-naphthol als Fällungsmittel für Kobalt und Palladium 334

Seite

Njegovan, V. und **Marjanović, V.**, Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen VI 109

Orlik, W., Über die jodometrische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung. Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von S. Kühnel Hagen 332

Raikow, P. N., Weitere Beobachtungen über die Prüfung des Honigs auf Stärkesirup nach der „Essigsäure-Methode“ 100

Ripan-Tilici, Raluca, Neue konduktometrische Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion (mit 1 Abbildung) 47

Ripan-Tilici, Raluca, Argentometrische Titration von seleniger Säure . 326

Roelen, Lieselotte, Colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsulfid in Aluminium, Tonerde, Tonerde-Hydrat und Aluminat-Laugen (mit 1 Abbildung) 385

Šandera, K. und **Sommer, E.**, Rasche Bestimmung von Schwefelsäure und Salzsäure nebeneinander mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse (mit 1 Abbildung) 265

Schulek, E. und **Floderer, I.**, Colorimetrische Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen in Gegenwart von Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer, Phosphorsäure, bzw. von organischen Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Arzneipräparate (mit 2 Abbildungen) 176

Schulek, E. und **Rózsa, P.**, Äthylalkoholbestimmung nach vorangehender Reinigung der Alkoholdämpfe durch Adsorption (mit 2 Abbildungen) 400

Spengler, W., Phosphorsäurebestimmung in Thomasmehl 161

Spengler, W., Phosphorsäurebestimmung in Superphosphat 169

Straumanis, M. und **Ogrinš, Br.**, Zur gravimetrischen Bestimmung des Molybdäns als Molybdäntrioxyd (mit 3 Abbildungen) 30

Ullrich, F., Über die Bestimmung des Schwefels in titanhaltigen Kohlenaschen. Beitrag zur Bariumsulfatfällung in Gegenwart von Titansalzen 10

Winterstein, Chr., Die maßanalytische Bestimmung des Titans in seinen Erzen und im Ferrotitan (mit 1 Abbildung) 81

Wirtz, H., Über die Trennung von Tantal und Niob. 6

Zocher, H. und **Saechtling, Hj.**, Kritische Untersuchungen zur Analyse von Hyposulfit-Präparaten 392

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs. H. Mesech. A. Schleicher.

Literatur (H. Kayser. L. Zehnder) 51

Qualitative und quantitative Spektralanalyse (W. Seith. Walther Gerlach. H. Lundegårdh. P. Jolibois und R. Bossuet. R. L. Mitchell und I. M. Robertson. R. Lindemann. R. L. Mitchell. A. K. Russanow. H. Schlegel. G. Balz. F. Rohner. W. Seith und A. Keil. H. Kircher. A. Gatterer. A. Simon und F. Fehér. L. G. Hoxton und D. W. Mann. F. T. Holmes. D. H. Follet. M. F. Hasler und R. W. Lindhurst. H. A. Wilhelm. T. Kosbahn. W. Gerlach und W. Rollwagen. J. van Calker. K. Ruthardt. K. Pfeilsticker. O. Findeisen. P. S. Williams und G. H. Scott. R. Breckpot.

Seite

K. Konishi und T. Tsuge. E. Badum und K. Leilich. G. W. Standen und L. Kovach. D. A. Webb. W. A. Roach. J. G. Maltby) [mit 5 Abbildungen] 52

Qualitative Analyse (C. J. Brockmann. W. Krassnowa. A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele. D. Barkovic und V. Seifert. P. Remy-Genneté. G. I. Barannikow. L. Szebellédy und J. Jónás. L. M. Kuhlberg. R. A. Reed. F. Feigl. L. Fernandes. P. Saccardi und G. Martini. M. H. Evans. J. W. Smith und H. E. Rogers. I. M. Korenman. R. Lang. N. A. Tananajew und S. J. Schnaidermann. L. K. Yanowski und W. A. Hynes. A. A. Benedetti-Pichler) [mit 1 Abbildung] 118

Elektrolyse (J. J. Lurje und L. B. Ginsburg. J. G. Fife. S. Torrance) 195

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Barber. R. Fresenius. R. Klockmann. C. Mahr. H. Mesech. H. Schnellenbach.

Literatur (Wilhelm Biltz. Wilhelm Jander. H. Riesenfeld. O. Niezoldi. W. Prodinger) 67

Nachweis und Bestimmung des Aluminiums (W. E. Thrun. C. E. White und C. S. Lowe. H. H. Willard und N. K. Tang. K. P. Young und M. C. Lay. S. J. Fainberg und E. M. Tal. S. P. Moltschanow. H. Pinsl. K. Steinhäuser. G. B. Brook und A. G. Waddington. L. H. Callendar. H. V. Churchill, R. W. Bridges und M. F. Lee. L. Moreau) 69

Kupfer (S. Stepanjan. J. J. Strishewski. W. H. Jackson. S. A. Katz und N. S. Arontschikowa. W. Åström. T. P. Hoar. E. D. Koepping. F. P. Dwyer und R. K. Murphy) 132

Eisen (A. M. Dymow. I. N. Kriwenko. F. J. Oliver. E. W. Koenig. E. C. Pigott. R. Höltje). 136

Chrom (G. F. Smith und C. A. Getz. B. K. Nandi. K. Barth) 139

Titan, Uran, Molybdän und Vanadin (G. A. Pantschenko. E. A. Ostroumow. A. Eder) [mit 1 Abbildung] 140

Gold (J. Seath und F. E. Beamish) 198

Quecksilber (M. Fitzgibbon) 199

Kupfer (T. P. Hoar) 199

Zink (R. Winchester und L. F. Yntema. L. D. Rasskin. J. J. Lurje und W. F. Nekljutina. P. L. Hibbard. J. R. Caldwell und H. V. Moyer. E. A. Ostroumow. I. M. Kolthoff und E. B. Pearson. H. A. Liebhafsky. W. R. Meyer und D. D. Daniels) 200

Stahl und Eisen (G. Thanheiser und E. Brauns. G. Thanheiser und G. Maaßen. A. Eder. H. J. van Royen und H. Grewe. F. Willems. P. Klinger und W. Koch. H. H. Geist und G. C. Chandlee. A. Raab. B. P. Selenetzky. I. Musatti und G. Ziliani. J. Gapanowitsch. F. P. Peters. J. H. Yoe und R. T. Hall. W. M. Peschkowa und A. D. Jegorow. L. Kebrich. L. Kulberg. P. L. Kirk und G. T. Bentley) [mit 4 Abbildungen] 205

Halogene (A. I. Velculescu und Jeanette Cornea. H. Herlemont. L. A. Reber und W. M. Mc Nabb. L. Rosenthaler. R. G. Aickin. K. Kieser. M. P. Balatre. J. Trtílek. A. V. Jílek und G. Koudela) 212

Seite

Prüfung von Safran auf Zuckerzusatz (Th. Sundberg) 151

Untersuchung von Kakao, Schokolade, Kaffee und Tee (Th. v. Fellenberg. Dorothea Herrmann. Ch. Valencien und J. Deshusses. M. D. Florentin. Pannwitz) 151

Untersuchung verschiedener Lebensmittel (Th. Sabalitschka. Ira J. Duncan und R. B. Dustman. A. Düring. Ira D. Garard, A. Minsky, H. Baker und Viola Pascale. J. Terrier. Ph. P. Gray und I. M. Stone. H. Willstaedt) [mit 1 Abbildung] 154

Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen (A. E. Perkins. E. Tellmann. R. Turnau. W. L. Davies. J. Pien. Orla-Jensen. F. Kägi. J. Krenn. P. Jax. F. Münchberg und J. Narbutas. E. H. Parfitt. D. Raffaelli. H. Scharer. G. Sprumont. S. J. Rowland. J. N. Warner. R. N. Trembath und F. S. J. Newman. G. T. Pyne und J. J. Ryan. Ph. A. Racicot und C. S. Ferguson. G. Mantovani. G. Roeder. E. Erbacher. D. W. Spicer und W. V. Price. W. Mohr und K. Baur. E. Darmois. J. Pien und G. Maurice) . 214

Untersuchung von Wasser (Ch. Valencien und I. Deshusses. R. Fresenius und W. Dick. G. Denigès) 221

Untersuchung von Most, Wein, Äpfelwein und Essig (E. Capt. H. Mohler und W. Hämmerle. E. Schmidt und K. Muha. P. Balavoine) 221

Untersuchung verschiedener Lebensmittel (J. Terrier. D. H. Cook und J. H. Axtmayer. Ira E. Puddington und J. F. Snell. J. L. Perlman) [mit 1 Abbildung] 223

Untersuchung von Fleisch, Fleischerzeugnissen und Fleischbestandteilen (B. A. Wassilew. I. A. Artuch. M. I. Kulenok und G. A. Dahlberg. I. A. Smorodinzew und A. N. Adowzew. L. B. Jensen und W. M. Urbain. K. Kácl und F. Fink) 274

Untersuchung von Luft und Staub (A. A. Christman, W. D. Block und J. Schultz. H. V. A. Briscoe und J. W. Matthews) 276

Liköre und Branntweine (E. Waser und G. Mosca. H. Mohler und W. Hämmerle. B. Hunkár. Th. v. Fellenberg. Olli Ant-Wuorinen und Eeva Kutonen. Olli Ant-Wuorinen) 364

Würze und Suppenpräparate (Flotow. R. Posega) 367

Fettuntersuchung (Internationale Kommission zum Studium der Fettstoffe. Vizern und Guillot. P. Woog. K. Scharrer und H. Lamel. H. P. Kaufmann und S. Funke. G. Curli) 368

Verschiedene Lebensmittel (F. W. Edwards und H. R. Nanji. W. Whale. G. D. Elsdon. T. Higasi) 370

Alkohol (W. Jerschow. T. Ssinjawin und G. Wosslotzki. S. Tarassjuk. W. Andrejew. K. Ssotonin. P. Gubanow. R. Lodjanowa. G. Fertman und I. Kaler. A. Kosstomarow. J. A. Anderson und H. R. Sallans. P. Bobkow. W. Dorfman. B. Lampe und K. Buse. B. Archangelski. F. Adickes) . . 433

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Barber. K. Fresenius. R. Fresenius. O. Fuchs. L. Hänel. F. Neumüller. R. Strohecker.

Literatur (W. Huntenburg. Verein Deutscher Ingenieure. H. Niklas, F. Ader, F. Czibulka, F. Kissel und F. Kohl) 77

Seite

Glas, Keramik (K. Fuwa. W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen. E. de Haën und G. Bruhns. H. Handrek) 78

Viscosität (A. Gangloff. E. H. Zeitfuchs. F. H. Garner und Hardiman. E. W. Dean und G. H. B. Davis. M. Roegiers. Thomas. E. Kraus. P. Schwarz) 79

Fluorescenzreaktionen in der Textiluntersuchung (J. A. Radley) 156

Bestimmung der Borsäure in Düngemitteln (M. Manil) 157

Seifen, Waschmittel (H. E. Cox und N. Evers. J. Hetzer. American Chemical Society. F. W. Smither, R. E. Divine, C. P. Long, M. L. Sheely, H. P. Trevithick und P. H. Walker. G. Knigge. C. Bergell. A. Korennowa. M. T. Bolschakowa. E. Randa. American Oil Chemist Society. N. Spasskij. S. Pleschkowa und A. Chernitschkina) . . . 225

Bestimmung von Eisen und Kupfer in Leim (W. Simon). . . . 234

Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse von Schweißnähten (N. F. Issanewitsch) 234

Nachweis von Thorium in Glühdrähten (J. A. M. van Liempt und J. H. M. van Uden) 234

Verschiedene Methoden (N. N. Otwagin. F. Moll. W. E. Cohen und E. E. Harris. H. Fiedler. A. S. Gnedowski. A. I. Ssolnzew. A. Petersen. Schmidtsche Heißdampfgesellschaft m. b. H. A. Czernotzky. J. I. Vogelsohn und N. W. Kalmykowa. M. M. Eiderman und M. A. Weitzman. M. Ilmenew. Bakelite Corporation. H. K. Griffin und H. H. Storch. E. R. Bolton und K. A. Williams. M. Tonegutti und E. Brandimarte. E. Sauerbrei und W. Scheruhn. A. Goetz und W. O. Gould) 235

Fettuntersuchung (W. Leithe und H. J. Heinz. H. Schmalfuß. B. Rewald. W. Leithe und H. Lamel. W. Leithe. H. P. Kaufmann. Deutsche Gesellschaft für Fettforschung) 276

Bestimmung der Lichtechtheit von Farben (R. Toussaint und J. Pinte) 284

Textilien (M. Lüdtke. G. Osumi und E. Kato. P. Krais. F. P. Veitch und T. D. Jarrell. J. Ph. Peper und A. ten Bruggencate. H. J. Henning. H. Bach. W. Herzberg. Drathen, Havekost und Ruscheweyh) 373

Glas und keramische Stoffe (W. Steger. M. B. Vilensky. J. M. Skibina. A. Neuberger) 377

Feuerfeste Stoffe (E. Drechsel. O. Kallauner und J. Matějka. J. H. Chesters) 379

Farben, Lacke (M. Richter. N. A. Juschkow. H. Wagner und H. Schirmer. E. Roßmann und R. Haug. R. P. Cargille. Clarence F. Silleck und W. H. Gardner. E. Roßmann) . 379

Photographie (I. G.-Farbenindustrie A.-G. A. M. Koerner und C. Tuttle) 383

Bestimmung von Wasser in Solidul-Zwischenprodukten (N. N. Stassewitsch und A. K. Bastandshian) 384

Beha-Feuchtigkeitsmesser (F. Mendlik) 384

Schädlingsbekämpfungsmittel (F. Tattersfield. C. D. V. Georgi und G. L. Teik. F. L. Begtrup. A. Goudswaard und J. Ch. Timmers. H. A. Jones. J. T. Martin. T. M. Meijer. W. Fischer und G. Nitsche. H. D. Rogers und J. D. Calamari. R. S. Cahn und J. J. Boam. W. M. Seaber. R. R. Le Geyt Worsley. F. Tattersfield und J. T. Martin. D. de A. Sousa) 436

Seifen (N. Spasskij. C. Bauschinger. L. Hartman. G. Fendler und C. Frank. Seifensiederzeitung. E. L. Lederer. E. Sauer und W. Burck) [mit 2 Abbildungen] 446

Seite

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius.

Literatur (J. Houben. J. Boedler, Walter Fischer, R. Grützner, E. Keeser, H. Pflug, H. Straub, W. Ulrich. J. Houben und E. Pfankuch) 157

Untersuchung pharmazeutischer Präparate (Walter Meyer. Hermann Matthes. L. Fuchs. W. Straub und F. v. Bergmann. C. Mannich. J. R. Nichols) 158

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg.

Bestimmung der Vitamine A, B_1, B_2 und C (V. Soljanikowa-Nikolskaja. W. J. Nijveld. K. Ritsert. G. V. Titzky. R. Kuhn und H. Brockmann. C. L. Connor. A. Krogis. E. Schneider und E. Widmann. H. Wendt. F. A. Ratschewski. H. W. Kinnersley und R. A. Peters. V. A. Deviatnin. I. Panschina-Trufanowa. W. Karrer und U. Kubli. W. Karrer. F. Widenbauer, O. Huhn und G. Becker. A. Schultz, L. Atkin und C. N. Frey. B. Naiman. R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg und H. Kaltschmitt. F. Verzár, H. Hübner und L. Laszt. H. v. Euler und E. Adler. H. v. Euler, E. Adler und A. Schlötzer. O. Warburg und W. Christian. A. Emmerie. W. Koschara. E. C. H. J. Noyons. U. Bagnolesi. I. Gal. M. Ferrand und A. A. Policard. V. A. Deviatnin und V. M. Iosikova. H. Cheftel und Marie-Louise Pigeaud. M. Pijonn und K. Klemperer. M. Demole und L. Janco. U. Kubli) 284

Bestimmung einiger Kationen in biologischen Substraten (L. Jendrassik und L. Dziobek. L. Jendrassik und M. Halász. Margret B. Strauss. W. E. Wilins und H. D. Jones. F. Breh und O. H. Gaebler. R. Truszkowski und R. L. Zwemer. L. Jendrassik und F. Takács. K. B. Thomson und W. C. Lee. O. S. Duffendack, F. H. Wiley und J. S. Owens. O. S. Duffendack und K. B. Thomson. C. Bomskov. W. S. Hoffman. G. Barkan. G. Barkan und Eva Berger. Rudolf Schmid. E. Starkenstein und H. Weden. W. Lintzel. M. Sahyun und R. F. Felkamp. J. Dabrowski und L. Marchlewski. J. Peregud und J. Kusmina. Ph. Fischer und H. Straller. B. Behrens und H. Taeger. H. Taeger und Frida Schmitt. H. J. Morris und H. O. Calvery. K. Hinsberg und M. Kiese. G. Bertrand und L. Silberstein. G. Bertrand und H. de Waal) 452

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Toxikologische Untersuchungen (G. D. Elsdon und J. R. Stubbs. E. J. Bartholomew und E. C. Raby. T. Inouye. D. N. Chatterji, K. R. Ganguly und M. Z. Faruqi. L. van Itallie. K. Plum. D. C. Garratt. R. Gager. R. M. Mayer und R. Berg. St. Laguna. H. Schönlebe. F. Timm. L. Servantie. Gasq. F. H. Goldman. W. Neugebauer. G. Jungmichel. H. Schückle. L. Pilati. W. Burkhardt) 297

Die potentiometrische Ferrotitan-Analyse.

Von

H. Brintzinger und **B. Rost.**

[Eingegangen am 5. Mai 1939.]

Der Titangehalt von Ferrotitan wird meist nach einer der beiden im folgenden kurz beschriebenen Methoden ermittelt:

1.[1]) Aus der Lösung, die durch Aufschluß einer gewogenen Menge Ferrotitan durch ein Gemisch von Flußsäure und Schwefelsäure erhalten worden ist, wird das Eisen als Sulfid, das Titan mit Kupferron gefällt. Hierfür muß das EisenIII-Ion zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung reduziert werden. Aluminium und Titan werden durch Zugabe von Weinsäure in Lösung gehalten, wenn man nach beendeter Reduktion die Lösung ammoniakalisch macht und durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff das Eisen als EisenII-sulfid fällt. Der EisenII-sulfid-Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren wieder aufgelöst und EisenII- zu EisenIII-Ion aufoxydiert; dieses wird nun in der üblichen Weise mit Ammoniak gefällt und das Eisen als EisenIII-oxyd gewogen. Das Titan wird aus dem schwefelsauer gemachten Filtrat von EisenII-sulfid als Kupferron-Niederschlag gefällt, der beim Verglühen in Titandioxyd übergeht.

2. Nach einem anderen Verfahren werden durch Alkalihydroxyd Ferrihydroxyd und Titandioxydhydrat von Aluminium, das als Aluminat in Lösung bleibt, getrennt. Der Niederschlag wird aufgelöst und aus der neutralisierten Lösung werden Eisen und Titan mit Natriumacetat ausgefällt, wobei etwa vorhandenes Mangan in Lösung gehalten wird. Nach abermaligem Umfällen des Niederschlags mit Ammoniak wird die Summe der Oxyde von Eisen und Titan gewogen. Die Oxyde werden hierauf durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Lösen der Schmelze in Wasser wieder in Lösung gebracht; das Eisen wird nunmehr titrimetrisch bestimmt. Die so gefundene Eisenmenge wird auf EisenIII-oxyd umgerechnet und das errechnete Gewicht vom Gewicht der Summe der Oxyde abgezogen; der Rest entspricht dann dem Gewicht des Titandioxyds, das nunmehr auf die äquivalente Menge Titan umzurechnen ist.

---

[1]) H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 2. Aufl., S. 217 (1937).

Beide Methoden sind verhältnismäßig umständlich; die zweite hat noch den Nachteil, daß der Titangehalt als Differenz aus dem Gewicht der Summe der Oxyde von Titan und Eisen und dem zu errechnenden Gewicht von EisenIII-oxyd ermittelt werden muß.

Sehr viel vorteilhafter würde es zweifellos sein, eine durch ein geeignetes Aufschlußverfahren zu erhaltende Lösung von Ferrotitan in einem Arbeitsgang direkt potentiometrisch zu titrieren. Eine Methode zur potentiometrischen Titration von Eisen und Titan in einem Arbeitsgang ist schon ausgearbeitet worden[1]); diese damals mit reinen Eisen- und Titansalzlösungen ausgeführte Titration soll nun auch auf die Ferrotitan-Untersuchung ausgedehnt werden. Die im Ferrotitan außer Eisen und Titan noch vorhandenen Legierungsbestandteile Aluminium und Mangan dürften keinen störenden Einfluß auf den Titrationsverlauf ausüben; Mangan müßte hierfür allerdings als MnII-Ion in der zu titrierenden Lösung vorliegen.

Für den Aufschluß von Ferrotitan, von dem 0,25—0,30 *g* in feingepulverter Form angewendet werden, haben wir ein Gemisch von etwa 50%iger Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd sehr geeignet gefunden. Nach dem vollständigen Lösen der Legierung wird das Wasserstoffperoxyd, das während des Lösungsvorgangs immer wieder kubikzentimeterweise zum Lösungsmittel zugegeben worden ist, durch Kochen zerstört und die erhaltene Ferrotitanlösung in einem 250 *ccm*-Meßkolben mit etwa 2 n-Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt.

Für die Titration wird als Maßflüssigkeit eine etwa 0,1 n-CrIII-chlorid- oder CrIII-sulfat-Lösung benutzt[2]), deren Titer jeweils durch den Verbrauch für die Titration einer bestimmten Menge einer Kaliumdichromat-Standardlösung ermittelt worden ist.

Die Titration wird folgendermaßen ausgeführt: 25 *ccm* der Ferrotitanlösung werden im Titrierbecher entweder mit 25 *ccm* 2 n-Schwefelsäure oder 2 n-Salzsäure verdünnt, außerdem werden etwa 7 *g* Ammoniumsulfat zur Lösung gegeben. In der Lösung etwa vorhandener Sauerstoff wird durch kurzes Kochen entfernt. Während des Auskochens und der Titration wird die Lösung durch einen Rührer bewegt; zugleich wird von Sauerstoff befreites Kohlendioxyd über die Flüssigkeit geleitet, um die Luft fernzuhalten. Als Elektrode dient ein Platindraht, als Bezugselektrode eine doppeltnormale Kalomelelektrode. Während der Titration wird die Temperatur der zu titrierenden Lösung auf 85° C konstant gehalten, was dadurch erreicht wird, daß der Titrierbecher durch eine elektrische Heizung erwärmt wird, die durch ein in die Flüssigkeit tauchendes, auf 85° C eingestelltes Kontaktthermometer gesteuert wird.

---

[1]) H. Brintzinger und W. Schieferdecker, diese Ztschrft. **76**, 277 (1929). — [2]) H. Brintzinger und W. Schieferdecker, a. a. O.

Man erhält zwei deutlich ausgeprägte Potentialsprünge, den ersten nach der quantitativen Reduktion von EisenIII- zu EisenII-Ion, den zweiten nach dem Übergang von TitanIV- zu TitanIII-Ion. Durch eine Vortitration, bei der man die Maßflüssigkeit in Mengen von je ½ *ccm* zugibt, wird die ungefähre Lage der Potentialsprünge festgelegt, so daß bei der Haupttitration bis kurz vor dem ersten Sprung die Maßflüssigkeit verhältnismäßig schnell zugegeben werden kann, dann wird tropfenweise bis zur Beendigung des Sprungs weitertitriert; hierauf kann bis kurz vor dem zweiten Potentialsprung wieder schneller titriert werden, während dieser wiederum sorgfältig tropfenweise austitriert wird.

Den Verlauf einer Titration zeigen Tab. I und Abb. 1 (S. 4). Diese Titration wurde mit einer Lösung durchgeführt, die aus 25 *ccm* der dem

Tabelle I.

Chrom II-sulfatlösung *ccm*	Teilstriche am Meßdraht	Differenz, auf 1 *ccm* berechnet
0,00	716	92
0,50	762	34
1,00	779	38
1,50	798	45
1,70	813	120
1,80	826	280
1,85	839	3200
1,90	+ 999	980
1,95	— 952	380
2,00	933	180
2,05	924	120
2,10	918	57
2,50	895	34
3,00	878	34
3.50	861	45
3,90	843	160
4,00	827	370
4,05	808,5	290
4,10	794	260
4,15	781	180
4,20	772	160
4,25	764	40
4,30	762	80
4,40	754	34
4,90	737	16
5,40	729	

Meßkolben entnommenen Ferrotitanlösung, 25 *ccm* 2 n-Salzsäure und 7 *g* Ammoniumsulfat hergestellt worden war.

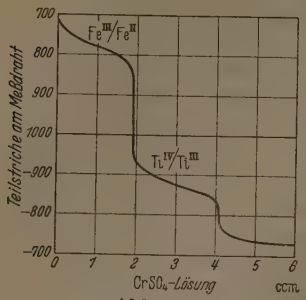

Abb. 1.
Chromometrische Titration einer Ferrotitanlösung.

Aus dieser Titration errechneten sich: 43,33% Eisen und 42,49% Titan; eine weitere Titration ergab: 43,28% Eisen und 42,57% Titan, während die gewichtsanalytische Bestimmung 43,18% Eisen, 42,55% Titan und 5,60% Aluminium ergeben hatte.

Eine Reihe weiterer potentiometrischer Analysen anderer Ferrotitanlegierungen führten zu ebenso gut übereinstimmenden Ergebnissen.

Jena, Laboratorium für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.

Die potentiometrische Ferrovanadin-Analyse.

Von

H. Brintzinger und B. Rost.

[Eingegangen am 5. Mai 1939.]

Bei der potentiometrischen Titration einer EisenIII- und VanadinV-Ion enthaltenden schwefelsauren Lösung mit ChromII-sulfat-Lösung als Maßflüssigkeit erfolgt, wie E. Zintl und P. Zaimis[1]) festgestellt haben, ein Potentialsprung nach der Reduktion von VanadinV zu VanadinIV, wenn die Titration in kalter, 10—20% Schwefelsäure enthaltender Lösung durchgeführt wird. Diese Versuchsbedingungen eignen sich aber leider nicht zur Fortsetzung der Titration, denn die den weiteren Verlauf der Reduktion anzeigende Potentialkurve führt nach beendeter Reduktion von EisenIII zu EisenII zu keinem Sprung, sondern verläuft nahezu kontinuierlich weiter.

Will man den Verlauf der Potentialkurve über den Vorgang VanadinV ⟶ VanadinIV hinaus verfolgen und auch noch die Mengen ChromII-sulfat feststellen, die zur Reduktion von EisenIII zu EisenII und von VanadinIV zu VanadinIII nötig sind, will man also nach der quantitativen Beendigung jedes dieser beiden Vorgänge einen deutlichen Potentialsprung erhalten, so muß man nach Beendigung der Reduktion von VanadinV zu VanadinIV die Lösung ungefähr auf das Drei- bis Vierfache des ursprünglichen Volumens mit ausgekochtem destillierten Wasser verdünnen und die Titration nunmehr in der Hitze weiter fortsetzen[1]).

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1286 (1927); vgl. diese Ztschrft. **76**, 55 (1929).

Den Verlauf der so durchgeführten Titration einer Ferrovanadinlösung zeigt die Abb. 2.

Wir hatten eine Reihe von Ferrovanadinanalysen auszuführen und empfanden hierbei die Notwendigkeit, die Titration nach beendetem ersten Sprung unterbrechen zu müssen, um die Lösung zu verdünnen und zu erhitzen, als unbequem, besonders da sehr darauf geachtet werden muß, daß beim Verdünnen der Lösung mit Wasser kein Luftsauerstoff in die Flüssigkeit gelangt.

Um diese Schwierigkeit bei der Ferrovanadinanalyse zu vermeiden, arbeiteten wir ein Verfahren aus, bei dem eine Lösung titriert wird, die das Eisen quantitativ in der dreiwertigen und das Vanadin quantitativ in der vierwertigen Oxydationsstufe enthält. Zu einer solchen Lösung gelangt man, wenn man das feingepulverte Ferrovanadin (etwa 0,25 bis 0,30 *g*) mit konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxyd löst, das noch vorhandene Wasserstoffperoxyd durch Kochen zerstört und hierauf die Lösung mit verdünnter Salzsäure in einem 250 *ccm*-Meßkolben bis zur Marke auffüllt. In dieser Lösung liegt das Vanadin quantitativ in der vierwertigen Stufe vor, denn das fünfwertige Vanadin wird durch Salzsäure in der Hitze restlos zu vierwertigem Vanadin reduziert. Titriert man diese Lösung mit ChromII-chlorid- oder ChromII-sulfat-Lösung als Maßflüssigkeit, so erhält man einen ersten Potentialsprung nach dem quantitativen Übergang von EisenIII in EisenII und einen zweiten Sprung nach beendeter Reduktion von VanadinIV zu VanadinIII.

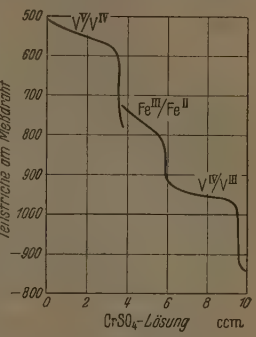

Abb. 2.

Chromometrische Titration von Eisen und Vanadin in schwefelsaurer Lösung (bis zum ersten Sprung kalte, 30%, nach dem ersten Sprung heiße, 7% Schwefelsäure enthaltende Lösung.

Zur Titration werden 25 *ccm* der Aufschlußlösung mit n-Schwefelsäure auf etwa 50 *ccm* verdünnt. Zur Entfernung etwa gelösten Sauerstoffs aus der Flüssigkeit wird ungefähr 3 Min. gekocht. Hierauf wird bei der konstanten Temperatur von 85° C mit etwa 0,1 n-ChromII-chlorid- oder ChromII-sulfat-Lösung titriert. Während des Auskochens und der Titration wird die Lösung durch einen Rührer bewegt, außerdem wird, um die Luft fernzuhalten, von Sauerstoff befreites Kohlendioxyd über die Flüssigkeit geleitet.

Die ungefähre Lage der Potentialsprünge wird durch eine Vortitration ermittelt, bei der die Maßflüssigkeit in Mengen von je ½ *ccm* zugegeben wird; die genaue Lage der Potentialsprünge wird bei der Titration einer zweiten Probe gefunden, bei der bis kurz vor jedem

Sprung die Maßflüssigkeit ebenfalls halbkubikzentimeterweise zugegeben wird, die Sprünge selbst aber sorgfältigst durch tropfenweisen Zusatz der Maßflüssigkeit austitriert werden. Die Abb. 3 gibt den Verlauf einer solchen Titration wieder.

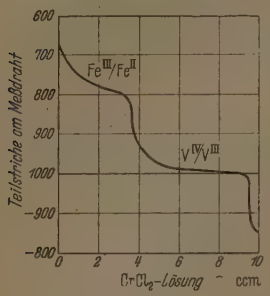

Abb. 3,
Chromometrische Titration von Eisen und Vanadin in salzsaurer Lösung.

Als Analysenergebnis mehrerer Aufschlüsse ein und desselben Ferrovanadins wurden so folgende Werte erhalten:

	Durch Titration in salzsaurer Lösung %	Durch Titration in schwefelsaurer Lösung %
Eisen:	39,49	39,72
	39,62	39,68
	39,51	—
Vanadin:	56,68	56,73
	56,65	56,68
	56,60	—

Die nach unserem Verfahren durch verschiedene Aufschlüsse und Titrationen erhaltenen Werte stimmen also nicht nur unter sich sehr gut überein, sondern auch mit den nach Zintl und Zaimis erhaltenen Resultaten. Ebenso gute Ergebnisse erhielten wir auch mit den anderen von uns untersuchten Ferrovanadinlegierungen.

Jena, Laboratorium für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.

Über die Trennung von Tantal und Niob.

Von

Hubert Wirtz.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Elektrowerk Weisweiler.

[Eingegangen am 3. April 1939.]

In der Praxis sind nachfolgende Methoden zur Trennung von Tantal und Niob die gebräuchlichsten: 1. Titration des NiobIII-salzes mit Kaliumpermanganat nach F. J. Metzger und C. E. Taylor[1]); 2. Krystallisationsmethode nach C. Marignac[2]); 3. Trennung durch a) allmähliche Abscheidung des Tantals vom Niob[3]) und b) fraktionierte Fällung des Tantals vom Niob mittels Tanninlösung[4]); 4. Reduktion des Niobpentoxyds im Wasserstoffstrom nach O. Ruff[5]). Die meistens angewendete Arbeitsweise für die unter 1. angeführte Trennungsmethode ist folgende.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 240 (1920). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 237 (1920). — [3]) W. R. Schoeller, vgl. diese Ztschrft. **99**, 223 (1934). — [4]) A. R. Powell und W. R. Schoeller, vgl. diese Ztschrft. **99**, 222 (1934). — [5]) O. Ruff und F. Thomas, Ztschrft. f. anorg. Chem. **156**, 213 (1926).

Die Auswage der Summe von $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ wird zur Reduktion des NiobV-salzes zu NiobIII-salz im Jones-Reduktor mit amalgamiertem Zink behandelt. Die reduzierte NiobIII-Lösung, die sehr luftempfindlich ist, wird in eine Ferrisulfatlösung eingebracht; der Jones-Reduktor taucht hierzu in die Ferrisulfatlösung ein. Das entstandene Ferrosulfat wird mit einer 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung gemessen. Um die Reduktion zu beschleunigen und zu verhindern, daß die gelöste Niobverbindung bei der Reduktion teilweise hydrolysiert wird, setzt man zu der NiobV-Lösung Titandioxyd zu. Das TitanIV-salz wird bei der Reduktion ebenfalls reduziert, und zwar zu TitanIII-salz, und bei der Titration mit Kaliumpermanganatlösung wieder oxydiert. Man muß daher den Kubikzentimeterverbrauch für die zur Reduktion zugesetzte Menge Titandioxyd in einer Blindprobe von dem ermittelten Gesamtkubikzentimeterverbrauch absetzen. Vielfach wird aber die reduzierte Nioblösung nicht in Ferrisulfatlösung eingebracht, sondern die dunkelbraune reduzierte Nioblösung wird unter Kohlensäureatmosphäre in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen und mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung ebenfalls in Kohlensäureatmosphäre titriert. Die braune Farbe der Lösung ändert sich während der Titration von Braun zu Grün; hierauf geht der Farbton ins Bläuliche über, bis die Lösung schließlich farblos ist. Der Endpunkt der Titration ist wie üblich an dem Auftreten der Kaliumpermanganatfarbe zu erkennen. Letztere Arbeitsweise ist aber infolge der leichten Oxydierbarkeit der reduzierten Nioblösung weniger genau als die vorhin beschriebene Arbeitsweise mit Ferrisulfat.

Bei der Anwendung der beiden Methoden hat sich in der Praxis gezeigt, daß trotz der größtmöglichen Sorgfalt leicht Fehler vorkommen, und zwar dadurch, daß zu wenig Niob gefunden wird und hierdurch rechnerisch der Tantalgehalt zu hoch ausfallen muß. Dies ist besonders bei der zweiten Arbeitsweise sehr leicht der Fall, wo immer die Gefahr einer Oxydation durch Luftsauerstoff besteht. Für beide Titrationsmethoden kann der Fehler so erklärt werden, daß die Niobverbindung bei der Reduktion teilweise hydrolytisch gespalten wird, oder aber, daß bei der Reduktion des fünfwertigen Niobs die dreiwertige Stufe infolge Bildung von Zwischenstufen nicht vollständig erreicht wird. Schließlich kann der Luftsauerstoff auf das Niobtrioxyd oxydierend wirken. Versuche haben die Richtigkeit dieser Angabe bewiesen. Die folgende Trennungsmethode, die in der Praxis kaum bekannt ist, vermeidet die oben beschriebenen Fehlermöglichkeiten.

Sie gründet sich darauf, daß in Gegenwart eines Indikators (Bromphenolblau) alles Tantal und nur ein geringer Teil des anwesenden Niobs durch Fällen mit Tanninlösung mit abgeschieden werden, nachdem vorher die Auswage der Summe von $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ festgestellt ist. Das mit dem Tantal ausfallende Niob soll möglichst nicht mehr als 0,01 *g* Nb_2O_5 (höchstens 0,02 *g*) betragen. Dieser geringe Niobgehalt wird nun nach der

Reduktion im Jones-Reduktor mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Der Fehler bei der Reduktion überträgt sich jetzt anstatt auf den gesamten Niobgehalt nur auf dieses 0,01 *g* Nb_2O_5.

Zur Durchführung der Trennungsanalyse wird die Auswage der Summe der Oxyde von $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ mit etwa 10 *g* Kaliumbisulfat bei etwa 0,8 *g* Auswage an Oxyden aufgeschlossen. Am zweckmäßigsten werden die Oxyde in einem Porzellantiegel (hohe Form) bis zur Gewichtskonstanz geglüht und auch hierin aufgeschlossen. Die Auflösung der Schmelze wird in etwa 100 *ccm* warmer 5%iger Ammoniumoxalatlösung vorgenommen. Die Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 400 *ccm* verdünnt; sodann werden einige Tropfen einer Bromphenolblaulösung sowie 1—2 *ccm* konz. Schwefelsäure zugesetzt. Die Lösung wird aufgekocht; nun läßt man Ammoniak (1:3) vorsichtig aus einer Tropfflasche zutropfen, bis die gelblich aussehende Lösung, die am zweckmäßigsten auf einer weißen Unterlage steht, eine deutlich erkennbare Purpurfarbe annimmt. Sobald dieser Farbton erreicht ist, wird mit einer 2%igen Tanninlösung gefällt, nachdem vorher noch etwa 10 *g* Ammoniumchlorid zugesetzt worden sind. Alles Tantal und Titan sowie ein Teil des Niobs sind nun ausgefallen. Darauf wird die Lösung 20—30 Min. gekocht. Während des Kochens muß durch Zusatz von Wasser das Volumen von etwa 400 *ccm* beibehalten werden. Die Fällung wird mit Filterbrei durch ein zwei- oder dreifaches Filter (Macherey 200) mittels Saugflasche abfiltriert und mit heißer 2%iger Ammoniumchloridlösung ausgewaschen. Mit der Saugflasche wird nun zum Schluß der sehr voluminöse Niederschlag trocken gesaugt. Der Niederschlag wird verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Es wird notwendig sein, durch einige Vorversuche den purpurnen Farbton kennen zu lernen. Nach einigen Übungsanalysen erlangt man absolute Sicherheit, neben sämtlichem Tantal nur einen geringen Anteil des Niobs mitzufällen. Nachfolgend einige Zahlenbeispiele:

Einwage *g*	Fällungs-Farbe	Auswage *g*
1. 0,3000 Ta_2O_5 / 0,2000 Nb_2O_5	eben erkennbare Purpurfarbe	0,2970
2. 0,3000 Ta_2O_5 / 0,2000 Nb_2O_5	Farbe noch schwächer als bei 1	0,2926
3. 0,3000 Ta_2O_5 / 0,2000 Nb_2O_5	Farbton kräftig purpur	0,3310
4. 0,3000 Ta_2O_5 / 0,2000 Nb_2O_5	Farbton schwächer purpur als bei 3	0,3200
5. 0,3000 Ta_2O_5 / 0,2000 Nb_2O_5	Farbton noch etwas schwächer als bei 4	0,3150

Aus den mitgeteilten Beleganalysen ist zu ersehen, daß bei Versuch 1 zu wenig Ammoniak zugesetzt und nicht einmal sämtliches Tantal ausgefällt worden ist, da noch 0,0030 *g* Ta_2O_5 fehlen. Die Lösung war also noch zu sauer.

Dasselbe Fällungsverhältnis in etwas stärkerer Erscheinung liegt bei Versuch 2 vor.

Bei Versuch 3 ist schon zu viel Niob mit ausgefallen, es ist also schon zu viel Ammoniak zugesetzt worden, während die Fällungen 4 und 5 zufriedenstellend sind. Es sind also bei 4 neben sämtlichem Tantal 10% Nb_2O_5 mitgefallen und bei 5 nur 7,5%.

Die Säurekonzentration bei der Tanninfällung, die notwendig ist, um das ganze Tantal und einen geringen Anteil des Niobs abzuscheiden, könnte auch statt durch Festlegung der Säurekonzentration mit Bromphenolblau durch eine p_H-Messung ermittelt werden. Bromphenolblau hat einen p_H-Meßbereich von 3,0—4,6 und zeigt in maximal saurer Lösung einen gelben und in maximal alkalischer Lösung einen blauvioletten Farbton. Innerhalb dieser p_H-Werte liegt also die Stufe der Säurekonzentration, die es ermöglicht, durch Tanninfällung das Gesamttantal und wenig Niob auszufällen. Es müßte demnach also auch bei einem bestimmten p_H-Wert möglich sein, eine quantitative Trennung von Tantal und Niob durchzuführen.

Die hier angenommene Trennungsmöglichkeit wird im Laboratorium des Elektrowerks Weisweiler auf ihre Brauchbarkeit noch nachgeprüft werden.

Das geglühte Tantalpentoxyd samt der geringen Menge von mitgefälltem Nioboxyd wird ausgewogen; von dieser Auswage wird die Menge Niobpentoxyd abgezogen, die durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung nach Behandlung im Jones-Reduktor ermittelt worden ist. Der so errechnete Tantalpentoxydgehalt wird nun an der Auswage der Gesamtoxyde abgesetzt; die Differenz ist der Gehalt an Niobpentoxyd. Der Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung für das zugesetzte Titandioxyd muß genau nach dem vorhin beschriebenen Analysengang ermittelt und abgezogen werden.

Über die Bestimmung des Schwefels in titanhaltigen Kohlenaschen. Beitrag zur Bariumsulfatfällung in Gegenwart von Titansalzen.

Von

Friedrich Ullrich.

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

[Eingegangen am 19. April 1939.]

Obwohl Titan nach den Untersuchungen von Ida und Walter Noddack[1]) in der Häufigkeit der Elemente der äußeren Erdrinde an zehnter Stelle steht und daher anzunehmen wäre, daß die Aschen der fossilen Kohlen bei ihrem oft recht beträchtlichen Tongehalt auch entsprechende Mengen an Titan aufweisen, so sind doch Angaben über einen Titangehalt der Kohlen bis auf wenige Ausnahmen, besonders in quantitativer Hinsicht, in der Fachliteratur nicht enthalten. So findet sich z. B. bei F. W. Hinrichsen und S. Taczak[2]) für die Bestandteile von Steinkohlenaschen nur die Bemerkung, daß u. a. Titansäure vorhanden sein kann, während bei der Besprechung der Zusammensetzung von Braunkohlenaschen Titan überhaupt keine Erwähnung findet[3]). Auch bei H. Strache und R. Lant[4]) werden nähere Angaben über die Zusammensetzung von Kohlenaschen — insbesonders von Braunkohlenaschen — hinsichtlich eines Titangehaltes nicht gemacht. Das gleiche gilt für E. Erdmann und M. Dolch[5]), die eine Reihe von Aschenanalysen anführen; aus diesen ist ebenfalls ein Titangehalt nicht ersichtlich. Weiter enthalten auch die in den letzten Jahren veröffentlichten Aschenanalysen[6]) entweder keine Angaben über einen etwaigen Titangehalt oder es wurde das Titan lediglich spektrographisch, also anscheinend nur in Spuren nachgewiesen[7]). Quantitative Angaben über einen Titangehalt in Steinkohlenaschen finden sich bei E. Thilo[8]), der in zwei Aschen Gehalte von 0,91 bzw. 1,11% TiO_2 nachwies.

Es ist wahrscheinlich, daß bei dem häufigen Vorkommen des Titans in der Natur auch die Kohlenaschen oft größere Mengen Titan enthalten, die jedoch im Gang der Analyse in der Regel nicht weiter berücksichtigt und einfach als Tonerde mitgerechnet werden, so daß wohl die meisten veröffentlichten Aschenanalysen in dieser Hinsicht zu ergänzen wären.

---

[1]) Naturwissenschaften **18**, 757 (1930). — [2]) Die Chemie der Kohle, 3. Aufl., S. 127 ff. (1916). — [3]) a. a. O., S. 192. — [4]) Kohlenchemie, S. 260 ff. (1924). — [5]) Die Chemie der Braunkohle, 2. Aufl., vgl. S. 93 und 177 (1927). — [6]) Vgl. z. B. F. Schuster, Brennstoffchemie **11**, 237 (1930); B. Neumann und A. van Ahlen, Brennstoffchemie **15**, 61 (1934); A. van Ahlen, Brennstoffchemie **15**, 461 (1934). — [7]) Vgl. z. B. P. Boulant, Dissertation Universität Lille 1936 [nach Brennstoffchemie **17**, 471 (1936)] und W. Fuchs, Brennstoffchemie **16**, 213 (1935). — [8]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **218**, 201 (1934).

Den Anlaß zur vorliegenden Arbeit gab die Untersuchung von zwei Braunkohlen auf ihren Gehalt an Aschenschwefel. Die beiden aus dem Falkenauer Kohlenrevier (Sudetengau) stammenden Braunkohlen (bezeichnet: Kohlenmuster I und II) enthielten in der Trockensubstanz 10,54% bzw. 8,88% Asche. Die Bestimmung des Aschenschwefels erfolgte genau nach der bei F. Muhlert[1]) angegebenen Vorschrift, in der es heißt: „2 *g* Asche werden mit Soda im Platintiegel geschmolzen, die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und dann mit Salzsäure angesäuert. Nun wird zuerst die Kieselsäure abgeschieden, indem man zur Trockne verdampft und zweimal mit konz. Salzsäure vorsichtig abraucht. Dann wird in 150 *ccm* Wasser + 5 *ccm* konz. Salzsäure gelöst, von der Kieselsäure abfiltriert und der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird siedend heiß mit Chlorbarium gefällt."

In einer geräumigen Platinschale wurden die analysenfein gepulverten Kohlen über einem Teclubrenner unter Abhaltung der Flammengase durch eine Asbestplatte verascht; zunächst wurde die Asche des Kohlenmusters I nach obiger Vorschrift auf ihren Schwefelgehalt untersucht. In Anbetracht der zu erwartenden geringen Schwefelwerte (enthielten doch die Kohlen selbst in der Trockensubstanz nur 1,08% bzw. 0,69% Gesamtschwefel) wurden die Sesquioxyde vor der Bariumsulfatfällung nicht ausgefällt[2]). Es war auffallend, daß schon beim Kochen der schwach salzsauren Lösung vor dem Bariumchloridzusatz eine Trübung auftrat und das schließlich ausgefällte Bariumsulfat hartnäckig durch das Filter lief. Erst durch doppelte Filtration durch ein Delta-Schwarzkreuzfilter konnte ein halbwegs niederschlagsfreies, jedoch immer noch kolloidal getrübtes Filtrat erzielt werden. Die so erhaltenen Schwefelwerte streuten stärker als üblich und eine Prüfung des Bariumniederschlages ergab, daß er stark durch Titansäure verunreinigt war.

Für die weiteren Schwefelbestimmungen wurde daher stets zuerst die Lösung durch Fällung mit Ammoniak von Titan und Sesquioxyden befreit und im Filtrat die Bariumsulfatfällung (nach Ansäuern mit Salzsäure) vorgenommen. Es ergaben sich bei den beiden Kohlenproben folgende Gehalte an Aschenschwefel:

---

[1]) Der Kohlenschwefel, S. 44 (1930). — [2]) Vgl. F. Muhlert, a. a. O., S. 44, wo es heißt: „Nach Holliger ist es bei einer exakten Analyse auch erforderlich, das Eisen in bekannter Weise abzuscheiden." Hinsichtlich der Minusfehler, die bei der Bariumsulfatfällung in Anwesenheit von Eisen^{III}- und Aluminiumsalzen auftreten, vgl. bei A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels (Die chemische Analyse, Bd. 38) 1938, S. 16 ff. Störungen der Bariumsulfatfällung durch Titansalze scheinen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein, da auch das erwähnte, äußerst ausführliche Buch von Kurtenacker keine Angaben darüber enthält.

Gehalt der Aschen an Schwefel (S).

Kohlenmuster I		Kohlenmuster II	
0,143%	0,140%	0,784%	0,782%,

während bei der Bestimmung ohne vorherige Ammoniakfällung der Gehalt gemäß der Berechnung aus dem titanhaltigen Niederschlag sich bei Kohlenmuster I zu 0,76% bzw. 0,71%, somit also um etwa 0,6% zu hoch ergeben hatte.

Dieses starke Mitfallen von Titansäure ließ darauf schließen, daß die Kohlenaschen bedeutende Mengen Titan aufweisen, weshalb die Aschen einer quantitativen Analyse unterzogen wurden. Zu dem Zweck wurde vorerst eine größere Menge der Aschen bereitet. Die Veraschung wurde bei etwa 850° C im Muffelofen vorgenommen; die in mehreren Anteilen erhaltenen Aschen wurden gut vermischt.

Die Analyse wurde in üblicher Weise nach Aufschluß mit Soda durchgeführt. Das Eisen wurde in einer besonderen Einwage nach Zimmermann-Reinhardt titriert, während die Bestimmung der Summe von Eisen und Titan durch Reduktion im Jonesreduktor (mit amalgamiertem Zink), Auffangen der reduzierten Lösung in Ferrisulfatlösung und Titration mit Permanganat erfolgte. In Tabelle I sind die Analysen als Mittelwerte aus je zwei Einzelbestimmungen angegeben:

Tabelle I.

In der Asche von	Kohlenmuster I %	Kohlenmuster II %
Kieselsäure (SiO_2)	43,95	42,29
Tonerde (Al_2O_3)	36,05	36,62
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	4,83	2,95
Titansäure (TiO_2)	8,41	6,92
Kalk (CaO)	3,43	6,15
Magnesia (MgO)	0,92	1,39
Gesamtschwefel (S)	0,25	0,72
Unbestimmter Rest	2,16	2,95

Die Bestimmung des Aschenschwefels ergab hier etwas andere Werte, bedingt durch die abweichende Veraschungsart[1]).

Wie die Analyse zeigt, enthalten die Aschen also ganz erhebliche Mengen an Titansäure, wie sie bisher in Kohlenaschen noch nicht festgestellt worden sind. Bei solchen Titangehalten und in Anbetracht der leichten Hydrolysierbarkeit der Titansalze ist es natürlich, daß es bei der Schwefelbestimmung ohne vorherige Ausfällung der Titansäure und der Sesquioxyde mit Ammoniak zu Störungen kommen muß.

[1]) Über den Einfluß der Art der Verbrennung auf den Gehalt an Aschenschwefel vgl. F. Muhlert, a. a. O., S. 14.

Um den Einfluß des Titans auf die Bariumsulfatfällung näher zu studieren, wurden folgende Versuchsreihen angestellt:

In 400 *ccm*-Bechergläser wurden aus Büretten bestimmte Mengen einer verdünnten Schwefelsäure, von der 25 *ccm* 111,6 *mg* $BaSO_4$ entsprachen, von verdünnter Salzsäure (5,036 n), einer salzsauren Titanchloridlösung mit einem Gehalt von 67,0 *mg* TiO_2/5 *ccm*[1]) und so viel destilliertes Wasser zufließen gelassen, daß das Volumen der Lösung 100 *ccm* betrug. Die Lösungen wurden nun zum Sieden erhitzt und innerhalb 3 Min. tropfenweise mit einer bestimmten Menge 10%iger Bariumchloridlösung (1,5 *ccm* bei Verwendung von 25 *ccm* der Schwefelsäure, bei größeren Schwefelsäuremengen mit dem entsprechenden Vielfachen davon) versetzt, noch 5 Min. kochen gelassen, nach 6stündigem Stehen durch ein Delta-Schwarzkreuzfilter filtriert und ohne Rücksicht auf durch das Filter durchlaufende Anteile des Niederschlages mit heißem Wasser chlorfrei gewaschen; der Niederschlag wurde im Platintiegel feucht verascht, geglüht und gewogen. [Auswage = *mg* $BaSO_4$ (roh).] Danach wurde der titanhaltige Bariumsulfatniederschlag mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in etwa 20%iger Schwefelsäure gelöst und nach Abfiltrieren des Bariumsulfates der Gehalt der Lösung an Titansäure colorimetrisch nach Weller ermittelt. Das Gewicht des reinen Bariumsulfates ergab sich als Differenz zwischen der Auswage an Bariumsulfat (roh) und dem so ermittelten Titansäuregehalt des Niederschlages. In der Tabelle II (S. 14) sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Nach den Ergebnissen dieser Versuchsreihe können die Störungen bei der Bariumsulfatfällung durch die Gegenwart der Titansäure unter Berücksichtigung der Auswage an $BaSO_4$ (roh) sowohl zu positiven als auch zu negativen Fehlern führen. Die positiven Fehler sind durch das Mitausfallen der durch Hydrolyse des Titansalzes entstehenden Metatitansäure bedingt. Unter Berücksichtigung des wirklichen Bariumsulfatgehaltes des Niederschlages sind die Fehler durchweg und zum Teil in erheblichem Ausmaße negativ, was wohl damit erklärt werden kann, daß die gleichzeitig mit dem Bariumsulfat ausgefällte, teilweise kolloidal gelöste Metatitansäure auf das Bariumsulfat als Schutzkolloid wirkt und das Durchlaufen des Niederschlages durch das Filter begünstigt. Obwohl die Versuche unter genau gleichen Bedingungen durchgeführt wurden,

[1]) Die Lösung wurde hergestellt durch Aufschluß von etwa 4 *g* Titansäureanhydrid (Merck) mit Kaliumpyrosulfat, Lösen der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure, Filtrieren von Spuren Kieselsäure, langsames Fällen der stark verdünnten Lösung unter Kühlung mit Ammoniak und Waschen der Orthotitansäure durch 10maliges Dekantieren mit je etwa 500 *ccm* Wasser. Dann wurde der Niederschlag auf eine Nutsche abfiltriert, sulfatfrei gewaschen, mit etwa 50 *ccm* konz. Salzsäure gelöst und auf 250 *ccm* mit Wasser aufgefüllt. Der Gehalt der Lösung an Titandioxyd wurde durch Fällung mit Ammoniak und Glühen des filtrierten Niederschlages bestimmt.

Tabelle II.
25 *ccm* Schwefelsäure.

Nr.	Titanlösung	Salzsäure	$BaSO_4$ (roh)	Fehler	Im $BaSO_4$-Niederschlag (roh) enthalten		Fehler	Aussehen des Filtrates
					TiO_2	$BaSO_4$		
	ccm	*ccm*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	
1a	0	0	111,6	—	—	111,6	—	blank
1b	0	0	111,6	—	—	111,6	—	blank
2a	5	0	110,0	— 1,6	6,8	103,2	— 8,4	kolloidal getrübt, durchscheinend
2b	5	0	115,4	+ 3,8	10,7	104,7	— 6,9	stark kolloidal getrübt, deutlicher Niederschlag von $BaSO_4+TiO_2$
3a	5	1	119,9	+ 8,3	24,3	95,6	— 16,0	„ „
3b	5	1	137,2	+ 25,6	35,5	101,7	— 9,9	„ „
4a	5	2	68,6	— 43,0	24,3	44,3	— 67,2	„ „
4b	5	2	146,3	+ 34,7	40,5	105,8	— 5,8	„ „
5a	5	3	148,4	+ 36,8	40,5	107,9	— 3,7	„ „
5b	5	3	124,3	+ 12,7	32,3	92,0	— 19,6	„ „
6a	5	5	106,7	— 4,9	9,7	97,0	— 14,6	„ „
6b	5	5	66,1	— 45,5	7,1	59,0	— 52,6	„ „
7a	5	7	80,7	— 30,9	2,1	78,6	— 33,0	opalisierend, deutl. Niederschlag am Boden
7b	5	7	111,6	± 0,0	2,5	109,1	— 2,5	„ „
8a	5	10	110,5	— 1,1	0,7	109,8	— 1,8	blank, nach längerem Stehen geringe Mengen $BaSO_4$ am Boden
8b	5	10	110,2	— 1,4	0,5	109,7	— 1,9	„ „
9	5	20	108,5	— 3,1	0,3	108,2	— 3,4	„ „

ergaben sich doch bei den Parallelversuchen zum Teil sehr erhebliche Unterschiede hinsichtlich der durch das Filter durchgelaufenen Niederschlagsmengen, was wohl nur durch geringe Unterschiede in der Porengröße der verwendeten Filter erklärbar ist.

Der Einfluß der Acidität der Lösung macht sich deutlich bemerkbar. Bei niedriger Acidität ist die Menge der auf dem Filter zurückgehaltenen Titansäure noch ziemlich gering, sie steigt aber bei wachsender Säurekonzentration zu einem Maximum an (Versuche Nr. 4—5), um dann in der Folge durch die Zurückdrängung der Hydrolyse des Titanchlorids wieder stark zu sinken. Bei einem Zusatz von 10 *ccm* Salzsäure[1]) sind die Filtrate schon blank, Hydrolyse kann also nur in ganz minimalem Ausmaß eingetreten sein, weshalb der Gehalt des Niederschlages an Titandioxyd auch sehr niedrig ist. Eine Steigerung der Säurekonzentration macht sich auch dadurch geltend, daß in den Filtraten infolge der in der stärker sauren Lösung erhöhten Löslichkeit des Bariumsulfates nach der durch das Auswaschen des Niederschlages bedingten Verdünnung und infolge der damit wieder herabgesetzten Acidität noch eine geringe Menge Bariumsulfat ausfällt (Versuche Nr. 8—9).

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit größeren Schwefelsäuremengen unter gleichzeitiger Variation des Zusatzes der Titanchloridlösung durchgeführt; die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III.

50 *ccm* Schwefelsäure, 10 *ccm* Salzsäure.

Nr.	Titanlösung	$BaSO_4$ (roh)	Fehler	Im $BaSO_4$-Niederschlag (roh) enthalten		Fehler	Aussehen des Filtrates
				TiO_2	$BaSO_4$		
	ccm	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	
10a	0	223,1	—	—	223,1	—	blank
10b	0	223,3	—	—	223,3	—	„
11a	5	221,8	— 1,4	0,6	221,2	— 2,0	„
11b	5	223,3	+ 0,1	0,6	222,7	— 0,5	„
12a	10	223,9	+ 0,7	3,7	220,2	— 3,0	opalisierend
12b	10	227,0	+ 3,8	4,7	222,3	— 0,9	„

Es wurde ferner eine Versuchsreihe mit der Abänderung angestellt, daß nach der Ausfällung des Bariumsulfates die auf Zimmertemperatur

[1]) Unter Berücksichtigung des Salzsäuregehaltes der Titanchloridlösung (bei Verwendung von 5 *ccm*) und der Acidität der angewendeten Schwefelsäuremenge (25 *ccm*) ergibt sich bei einem Zusatz von 10 *ccm* der verd. Salzsäure für ein Gesamtvolumen der Lösung von 100 *ccm* die Acidität zu etwa 0,63 n.

abgekühlte Lösung mit 300 *ccm* Wasser verdünnt wurde, um die Löslichkeit des Bariumsulfates herabzusetzen. Auch hierbei konnten, wie aus Tabelle IV hervorgeht, besser stimmende Ergebnisse nicht erzielt werden.

Tabelle IV.

10 *ccm* Salzsäure.

Nr.	Schwefelsäure *ccm*	Titanlösung *ccm*	$BaSO_4$-roh *mg*	Fehler *mg*	Im $BaSO_4$-roh enthalten TiO_2 *mg*	$BaSO_4$ *mg*	Fehler *mg*
13a	50	5	220,3	— 2,9	0,5	219,8	— 3,4
13b	50	5	222,0	— 1,2	0,5	221,5	— 1,7
14	100	10	446,1	— 0,3	3,0	443.1	— 3,3

Richtige Werte konnten nur erzielt werden, wenn vor der Bariumsulfatfällung die Titansäure mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und in dem schwach mit Salzsäure angesäuerten Filtrat die Bariumsulfatfällung vorgenommen wurde, wie Tabelle V zeigt.

Tabelle V.

Vorherige Fällung der Titansäure mit Ammoniak.

Nr.	Schwefelsäure *ccm*	Titanlösung *ccm*	$BaSO_4$ *mg*	Fehler *mg*
15a	25	5	111,5	— 0,1
15b	25	5	111,6	0,0
16a	50	10	223,1	— 0,1
16b	50	10	223,2	0,0

Zusammenfassung.

Die Analysen von zwei Braunkohlenaschen (aus dem Falkenauer Kohlenrevier) werden mitgeteilt, die einen bisher noch nicht beobachteten, ungewöhnlich hohen Gehalt von 8,41% bzw. 6,92% TiO_2 aufweisen. Bei der Bestimmung des Aschenschwefels in titanhaltigen Kohlen ist es notwendig, vor der Fällung des Bariumsulfates die Titansäure (und Sesquioxyde) mit Ammoniak abzuscheiden, da sich sonst infolge Hydrolyse des Titanchlorids bei der Bariumsulfatfällung Metatitansäure mit ausscheidet.

Es werden einige Versuchsreihen über die Fällung von Schwefelsäure mit Bariumchlorid in Gegenwart von Titanchlorid bei verschiedener Acidität der Lösung mitgeteilt, aus denen sich ergibt, daß das ausgefällte Bariumsulfat stets wechselnde Mengen von Titandioxyd enthält. Die

auf Grund der Wägung des unreinen $BaSO_4$-Niederschlages berechneten Werte können sowohl zu hoch als auch zu niedrig sein, da die mitausfallende, zum Teil kolloidal durch das Filter gehende Metatitansäure anscheinend als Schutzkolloid das Durchlaufen wechselnder Anteile Bariumsulfat durch das Filter verursacht. Annähernde, jedoch immer etwas zu niedrige Werte können erhalten werden, wenn die Fällung zwecks Zurückdrängung der Hydrolyse des Titansalzes in stärker saurer Lösung (etwa 0,6 n an Säure bei 67 *mg* TiO_2 in 100 *ccm* Gesamtvolumen der Lösung) vorgenommen wird. Genaue Werte erhält man nach vorheriger Abscheidung des Titans mit Ammoniak.

Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz unter Anwendung der Tauchfiltration[1]).

Das Aufarbeiten der Molybdänrückstände.

Von

L. Gisiger.

Mitteilung aus der Eidgenössischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon.

[Eingegangen am 15. April 1939.]

Beim Ausarbeiten einer einfachen Methode für die Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Molybdänfällung waren wir uns von Anfang an bewußt, daß sich eine solche Methode nur mit Vorteil einführen läßt, wenn es zugleich gelingt, das verbrauchte Hauptreagens, die Molybdänsäure, auf einfache Art und ohne große Kosten und Verluste wieder zu neuem Fällungsreagens aufzuarbeiten, ja daß die Methode mit der Schaffung eines solchen Aufarbeitungsverfahrens steht und fällt.

Nachstehend geben wir das an unserem Institut seit längerer Zeit zur vollen Zufriedenheit angewendete Regenerierverfahren bekannt.

Das Sammeln der Molybdänrückstände.

Bekanntlich entstehen bei der titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure zwei verschiedene Molybdänrückstände, nämlich das überschüssige Fällungsreagens als Filtrat und die phosphorsäure- und molybdänsäurehaltigen Titrationslösungen, die beide getrennt aufbewahrt werden. Das Filtrat mit der Fällungsflüssigkeit wird zweckmäßig in einem großen Ballon oder einer etwa 100 Liter fassenden Tonschale gesammelt, während die anfallenden Lösungen von der Titration durch einen Trichter mit einem Glaswollebausch, der die Filter zurückhält, in eine

[1]) L. Gisiger, diese Ztschrft. **115**, 15 (1938).

etwa 10 Liter fassende Flasche gegossen werden. In dieser wird durch Zusatz von etwa 100 *ccm* technischer konz. Salpetersäure und von etwa 1 Liter der bei der Aufarbeitung anfallenden, nur schwach sauren Ammoniumnitratlösung (s. später) auf 3—5 Liter Filtrat das Molybdän als Ammoniumphosphormolybdat gefällt. Weil die Ammoniumnitrat-Mutterlauge nicht ganz molybdänfrei ist, erweist sich ein Zusatz von Phosphorsäure als angezeigt. Dadurch wird etwas mehr Molybdän zurückgewonnen, als dem titrierten Phosphormolybdat der Titration entspricht. Die Ausscheidung des Niederschlages gelingt ohne Erwärmen, so daß nach 24 Stdn. die überstehende klare und farblose Flüssigkeit abgehebert werden kann. Der Phosphormolybdatniederschlag bleibt in der Flasche und wird darin gesammelt.

Die Zusammensetzung des Fällungsreagenses.

Nach der Vorschrift von N. v. Lorenz enthält das Fällungsreagens auf 10 Liter 1500 *g* Ammoniummolybdat, 500 *g* Ammoniumsulfat und 4500 *ccm* konz. Salpetersäure. Wesentlich ist dabei, wie eigene Versuche gezeigt haben, die hohe Molybdänkonzentration, das Vorhandensein einer Mindestmenge von Sulfat-Ionen und einer ganz bestimmten Menge von Ammonium-Ionen, während die Salpetersäurekonzentration für die Fällung der Phosphorsäure weniger wichtig ist als für die Haltbarkeit des Reagenses.

Bekanntlich ist das käufliche Ammoniummolybdat[1]) ein saures Salz von der Formel $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4\,H_2O$ und einem aufgerundeten Molekulargewicht von 1236, dessen MoO_3-Gehalt 81,6% und dessen NH_3-Gehalt 8,25% beträgt. Das Ammoniumsulfat enthält 25,8% NH_3 und 74,2% H_2SO_4.

Nach diesen Angaben berechnen sich die wesentlichen Bestandteile in 10 Liter des Fällungsreagenses wie folgt:

Molybdänsäure:

1500 *g* Ammoniummolybdat zu 81,6% MoO_3 . . . . = 1224 *g* MoO_3

Ammoniak:

1500 *g* Ammoniummolybdat zu 8,25% NH_3 . . . . . = 123,8 *g* NH_3

500 *g* Ammoniumsulfat zu 25,8% NH_3 . . . . . = 129,0 *g* NH_3

Gesamt-NH_3-Gehalt in 10 Liter Fällungsreagens . . = 252,8 *g* NH_3

Schwefelsäuregehalt:

500 *g* Ammoniumsulfat zu 74,2% H_2SO_4 . . . . . = 371,0 *g* H_2SO_4

oder 202 *ccm* konz. Schwefelsäure.

Im allgemeinen kennen wir die Methode von N. v. Lorenz als wenig empfindlich gegen Stoffe, die in den Düngerlösungen die Phosphorsäure begleiten. Eine Ausnahme macht das Ammoniak, das sich außer dem

[1]) K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 6. Aufl., S. 584 (1928).

Molybdän auch am Phosphatniederschlag beteiligt. Es ist somit nicht von der Hand zu weisen, daß eine erhöhte Ammoniakkonzentration einen ammoniakreicheren Niederschlag gibt, der nicht mehr so stark sauer ist wie der nach der Originalvorschrift erzeugte Niederschlag. Bei der titrimetrischen Phosphorsäurebestimmung wirkt sich das in einem geringeren Verbrauch an Lauge aus, wodurch ein niedrigerer Phosphorsäuregehalt vorgetäuscht wird. Genaue Versuche haben allerdings gezeigt, daß die Methode in dieser Richtung nicht sehr empfindlich ist und verhältnismäßig große Konzentrationsänderungen gut verträgt. Von einer Superphosphatlösung wurden je zwei Abmessungen von 8,238 *ccm* Lösung mit 0, 1, 2, 3, 4 und 5 *ccm* konzentrierten Ammoniaks versetzt und hierauf wie üblich nach der titrimetrischen Methode auf ihren Phosphorsäuregehalt untersucht.

Der Einfluß des Ammoniaks auf die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure.

Zur Phosphorsäurelösung wurde Ammoniak zugesetzt	Durch Titration wurde folgender Phosphorsäuregehalt der ursprünglichen Substanz ermittelt
0 *ccm*	18,88% P_2O_5
1 „	18,87 „ „
2 „	18,78 „ „
3 „	18,76 „ „
4 „	18,64 „ „
5 „	18,60 „ „

Der Ammoniakgehalt des für jede Bestimmung verwendeten Fällungsreagenses entspricht etwa 5,6 *ccm* konz. Ammoniak; wird diese Ammoniakmenge um etwa den sechsten Teil erhöht, dann weicht der ermittelte Phosphorsäuregehalt gerade merkbar von dem nach der Originalvorschrift bestimmten Wert ab. Praktisch bedeutungsvoll wird die Gehaltsdifferenz ganz sicher, wenn die Ammoniakkonzentration um den dritten Teil erhöht wird (bei Verdoppelung des Ammoniakgehaltes werden auf 19% ungefähr 0,3% zu wenig Phosphorsäure ermittelt). Wir geben diese Versuchsresultate wieder, weil wir bei unseren ersten Aufarbeitungsversuchen mit dem regenerierten Molybdänreagens immer um 0,1—0,2% zu tiefe Werte erhalten haben, welcher Fehler nur dem irrtümlicherweise zu hohen Ammoniakgehalt des Reagenses zugeschrieben werden muß.

Das Aufarbeiten der Filtrate.

Die Grundlagen des Verfahrens.

H. Neubauer und E. Wolferts[1]) schlagen vor, das in den Filtraten überschüssige Molybdän durch Zusatz von Natriumphosphat

[1]) Diese Ztschrft. 58, 445 (1919).

als Ammoniumphosphormolybdat zu fällen, dieses nach guter Reinigung in Ammoniak zu lösen und in der Lösung die Phosphorsäure mit Magnesiumnitrat auszuscheiden. Die nach der Filtration erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit wird dann langsam eingedampft, wobei sich rohes Ammoniummolybdat ausscheidet, das erst nach abermaligem Umkrystallisieren für die Bereitung von Fällungsreagens verwendet werden darf. Leider befriedigte uns das Arbeiten nach dieser Vorschrift in keiner Weise, weshalb wir uns veranlaßt sahen, das ganze Problem der Aufarbeitung neu anzufassen. Bei Durchsicht der vorhandenen spärlichen Literatur erkannten wir in der bekannten und von H. Borntträger[1]) für die Aufarbeitung der Molybdänrückstände angewendeten Tatsache, daß die Molybdänsäure in schwacher Säure fast vollständig unlöslich ist und ausfällt, den Weg zur Schaffung eines einfachen Verfahrens für die Aufarbeitung der Molybdänrückstände.

Das Fällen der Molybdänsäure.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Verhältnisse, wie sie in einer Kontrollstation anzutreffen sind. 80 Liter des Filtrates werden zuerst mit 20 und nach $^1/_2$—2 Stdn. nochmals mit 3—5 Liter konz. Ammoniak versetzt. Nach Zusatz der zweiten Ammoniakmenge entsteht nach kurzem Rühren ein milchiger, feiner Niederschlag von Molybdänsäure, der mit Ammoniummolybdat vermischt ist. Es ist vorteilhaft, wenn während der nächsten 4 Stdn. öfters umgerührt wird, damit sich der Niederschlag an den Wänden des Gefäßes nicht festsetzt. Beim Abkühlen der durch die Neutralisation der Säure mit Ammoniak erwärmten Flüssigkeit fällt das Molybdän fast vollständig aus. Nach Stehenlassen während mindestens 24 Stdn. wird die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert. Ein Teil dieser ammoniumnitratreichen und etwas molybdänhaltigen Lösung wird zum Fällen der Phosphorsäure in den Titrationslösungen aufgehoben (vgl. den Abschnitt „Das Sammeln der Rückstände"), der Rest wird als begehrter Dünger an die Landwirtschaft abgegeben. Um den Niederschlag von der Mutterlauge zu befreien, senkt man einen mit einem Papierfilter belegten Büchnertrichter von etwa 12 *cm* Durchmesser, der über eine dickwandige Glasflasche mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, in den dünnflüssigen Brei und saugt ab. Es ist vorteilhaft, den Trichter immer nur etwa 2—3 *cm* eintauchen zu lassen und ihn von Zeit zu Zeit wieder nachzusenken. Wenn der Niederschlag streichbare Konsistenz anzunehmen beginnt, wird er mit einem starken, etwas handlich zurechtgeschnittenen Brettchen an der Nutsche aufgehäuft, so daß diese über und über vom Niederschlag bedeckt wird. Der untere Rand der Nutsche selber soll dabei 3—4 *cm* vom Schalenboden entfernt sein. Hierauf läßt man die Mutterlauge weiter absaugen, bis schließlich die Masse

[1]) Diese Ztschrft. **33**, 341 (1894).

ziemlich dicht lagert und nur noch tropfenweise Mutterlauge abgibt (Abb. 4).

Hierauf wird die vom Luftdruck genügend abgepreßte Molybdänsäure von der Nutsche getrennt und mit 5—6 Liter Wasser aufgeschwemmt. Nach abermaligem Absaugen wird dieser Vorgang ein zweites Mal mit etwas weniger Wasser wiederholt, wodurch der Niederschlag für die weitere Verwendung schon genügend gereinigt ist. Wichtig ist, daß immer gut abgesaugt wird; je nach der Körnigkeit des Niederschlages dauert das Absaugen und Waschen des Niederschlages 4 und mehr Stunden. Es erweist sich als sehr vorteilhaft, in die Nutsche ein Glasröhrchen so einzubauen, daß sich in ihrem konischen Teil möglichst wenig

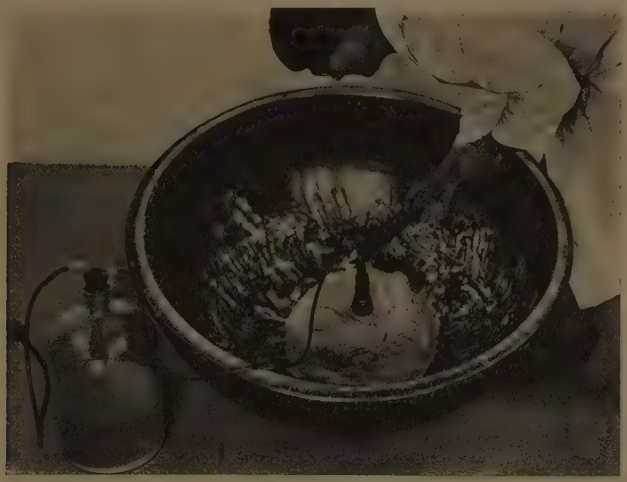

Abb. 4.
Aufarbeitung der Molybdänsäure.

Flüssigkeit ansammeln kann. Selbstverständlich ließe sich das Absaugen in einer großen Nutsche bei gewöhnlicher Verwendungsart noch einfacher ausführen.

Die Ermittlung des Molybdänsäure- und Ammoniakgehaltes des feuchten Niederschlages.

Der scheinbar verhältnismäßig trockene Niederschlag wird dann von der Nutsche gebrochen, damit diese herausgehoben werden kann. Der Niederschlag wird in einem Holzkistchen gewogen, dann wird er in der Schale zerstoßen; je zwei Doppelproben von 2—4 *g*, die dem Durchschnitt entsprechen sollen, werden auf den Gehalt an Molybdänsäure (MoO_3) und Ammoniak (NH_3) untersucht. Die Proben für die Molybdän-

säure-Bestimmung wägt man in Porzellan- oder Quarztiegel ein, trocknet sie in einem Trockenschrank und glüht hierauf in einem elektrischen Ofen bei schwacher Rotglut (600° C). (Dies kann selbstverständlich auch über einer Gasflamme im Luftbad geschehen.) Der Glührückstand wird als Molybdänsäure gewogen, die 30—40% (selten mehr) des feuchten Molybdänsäureniederschlages ausmacht.

Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes kann entweder nach dem üblichen Verfahren durch Destillation mit Natronlauge oder nach der Formoltitration[1]) erfolgen; dieses letztere Verfahren gibt leicht zu niedrige Werte, was praktisch aber nicht zu einer falschen Zusammensetzung des Reagenses führt. Wir bezeichnen die im Molybdänniederschlag vorhandene Ammoniakmenge wegen der späteren Berechnung mit Mol. A.

Die Berechnung des fertigen Reagenses.

Durch Division der ermittelten Molybdänsäuremenge je Kilogramm durch 0,1224 erhalten wir als R die Anzahl Liter der daraus herstellbaren Molybdänlösung. Die zulässige Menge Ammoniak in Gramm, die im gesamten herzustellenden Reagens vorhanden sein darf, ergibt sich durch Multiplikation der Zahl R mit 25,3; ziehen wir von 25,3 R *g* NH_3 den Wert von Mol. A in Gramm, also das im Niederschlag schon vorhandene Ammoniak, ab, so bleibt als Rest diejenige Ammoniakmenge, die für das Lösen der Molybdänsäure verwendet werden darf. Die Umrechnung der Gramm NH_3 auf Liter konz. Ammoniak erfolgt durch Division durch 227.

Für die Darstellung von R Liter Reagens sind 0,45 R Liter konz. Salpetersäure und 20,1 R *ccm* konz. Schwefelsäure nötig.

Die Herstellung des Reagenses.

Der in der Aufarbeitungsschale liegende Molybdänniederschlag wird mit heißem Wasser aufgeschwemmt, wobei sich die vorhandenen Knollen zu einem feinen Brei zerteilen. (Die Wassermenge ist so zu bemessen, daß unter Berücksichtigung des Wassergehaltes des Niederschlages und der erforderlichen Ammoniak-, Salpetersäure- und Schwefelsäuremenge die Anzahl Liter R des herzustellenden Reagenses nicht überschritten wird.) Hierauf gießt man unter Rühren das noch fehlende Ammoniak zu, wobei sich der Niederschlag in höchstens 5 Min. löst. Die Lösung zeigt eine Trübung, die entweder abfiltriert wird oder aber auch in der Lösung belassen werden darf. Die Molybdänlösung wird dann in eine Flasche gehebert, um die Schale frei zu bekommen. In diese wird hierauf die erforderliche Menge Salpeter- und Schwefelsäure gegeben und die Molybdänlösung unter stetem Rühren zugegossen. Dabei tritt eine starke Erwärmung ein. Nach dem Abkühlen wird das Reagens gemessen, in Flaschen

[1]) Vgl. G. Wiegner und H. Pallmann, Agrik. Praktikum, 2. Aufl., S. 119 (1938).

gehebert und nach dem Zusatz des noch notwendigen Wassers einige Tage stehen gelassen. Während dieser Zeit setzt sich ein Niederschlag ab. Die überstehende klare Flüssigkeit wird dann in das zum Aufbewahren des Reagenses bestimmte Gefäß gehebert, der Rest wird filtriert. Es ist zweckmäßig, mit jedem Reagens 2—3 Phosphorsäurebestimmungen zur Probe auszuführen.

Das Aufarbeiten der phosphorsäurehaltigen Molybdänrückstände.

Die in einer Flasche gesammelten gelben Rückstände, die nur 5—10% des verwendeten Molybdäns enthalten, werden mit Wasser und Ammoniak gelöst; die stark phenolphthaleinhaltige Lösung wird gemessen. In einem Teil der Lösung (5—10 *ccm*) wird der Phosphorsäuregehalt durch Fällen mit Magnesiamixtur über Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Hierauf wird durch Zusatz der notwendigen Menge Magnesiumnitrat die Phosphorsäure gefällt. Nach Stehenlassen über Nacht oder noch länger wird die molybdänhaltige Lösung vom Niederschlag abfiltriert und aufgehoben, um bei nächster Gelegenheit mit den Rückständen der Filtrate aufgearbeitet zu werden. Zu erwähnen ist, daß das dabei erhaltene Reagens längere Zeit braucht, bis es die normale Färbung zeigt; die Mißfarbe ist wahrscheinlich dem vorhandenen Phenolphthalein zuzuschreiben, das in der Salpetersäurelösung mit der Zeit oxydiert wird.

Die Ausbeute.

Bornträger erwähnt schon, daß er beim weiteren Verarbeiten von 100 Liter Mutterlauge nur wenige Gramm Molybdänsäure gewinnen konnte, woraus wir schließen, daß die Fällung der Molybdänsäure in schwach saurer Lösung praktisch quantitativ erfolgt. Bei unserem Aufarbeitungsverfahren müßte das Ausfällen der Molybdänsäure durch das Vorhandensein einer 20—30%igen Ammoniumnitratlösung nur noch begünstigt werden. Um hierüber einige quantitative Angaben machen zu können und um auch zu erfahren, ob sich der notwendige Ammoniakzusatz zu den sauren Molybdänrückständen innerhalb enger optimaler Grenzen hält, setzten wir die folgende Versuchsreihe an. Aus 50 *g* technisch reiner Molybdänsäure des Handels mit einer Reinheit von 90,9% wurden 410 *ccm* Molybdänreagens hergestellt, das mit verdünnter Salpetersäure (1:5) auf 870 *ccm* verdünnt wurde. Zu je 120 *ccm* dieser Lösung, die ungefähr den Rückständen der Filtrate entsprach, wurden steigende Mengen 25%iges Ammoniak zugesetzt, nämlich 31,0, 32,5, 34,0, 35,5, 37,0, 38,5 und 40,0 *ccm*. Während in den Proben mit 31—37 *ccm* Ammoniak nach öfterem Umrühren fein milchige Niederschläge entstanden, zeigten sich bei 38,5 *ccm* nur wenige ganz grobe Krystalle, während die Probe mit 40 *ccm* Ammoniak überhaupt keine Niederschlagsbildung zeigte. Nach 24 Stdn. setzten wir zu dieser Probe etwas Salpetersäure zu, worauf ein grob krystalliner Niederschlag entstand.

Nach 3 Tagen wurden die Niederschläge in Porzellanfiltertiegeln gesammelt; nach gutem Absaugen der Mutterlauge, gutem Trocknen und Glühen bei etwa 600° C wurden sie gewogen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Der Einfluß der Ammoniakmenge auf die MoO_3-Ausbeute beim Aufarbeiten der Molybdänrückstände.

Ammoniakzusatz zu 120 *ccm*	31	32,5	34,0	35,5	37,0	40,0; später Säure zugesetzt
Gewicht des Niederschlages in *g*	5,84	6,12	6,18	6,08	6,18	6,17
Sollwert in *g*	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28
Verlust in *g*	0,44	0,16	0,10	0,20	0,10	0,11
Ausbeute in %	93	97,5	98,4	96,8	98,4	98,3

Vorerst ist zu erkennen, daß der optimale Ammoniakzusatz zu den Filtraten einen großen Spielraum aufweist und, auf 80 Liter berechnet, zwischen 22 und 25 Liter liegt. Die gefundenen Ausbeutezahlen bestätigen den Befund Bornträgers, wonach in schwach saurer Lösung die Molybdänsäure fast quantitativ ausfällt. Da weiter keine Verlustquellen vorhanden sind, ist der Verbrauch an Molybdänsäure außerordentlich gering. Verbraucht werden dagegen Salpetersäure und Ammoniak, beides Stoffe, die uns heute die chemische Industrie in genügender Menge und zu billigem Preis beschaffen kann, so daß die von uns eingeführte titrimetrische Phosphorsäurebestimmungsmethode nicht nur wegen ihrer größeren Genauigkeit, sondern auch wegen ihres geringen Zeitbedarfs, ihrer angenehmen Handhabung und geringen Kosten den verschiedensten Modifikationen der Citratmethode überlegen ist.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Aufarbeitungsverfahren für die bei der nach dem titrimetrischen Verfahren der Phosphorsäurebestimmung anfallenden Molybdänrückstände beschrieben. Es wird vorgeschlagen, die Molybdänsäure in schwach saurer Lösung auszufällen und dann nach mäßigem Waschen direkt für die Herstellung von Molybdänreagens zu verwenden. Damit bei der Phosphorsäurebestimmung gute Resultate erhalten werden, ist der im Molybdänsäureniederschlag enthaltene Ammoniakgehalt zu berücksichtigen. Einige Zahlen über die Ausbeute zeigen, daß bei diesem Aufarbeitungsverfahren sehr wenig Molybdänsäure verloren geht.

Über Piperazinbestimmung.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 21. April 1939.]

Zur Bestimmung des Piperazins in Gegenwart von anderen Substanzen, die normalerweise in den handelsüblichen Brausepulvern enthalten sind, wie Citronensäure, Weinsäure, Natriumbicarbonat und Rohrzucker, habe ich in der Literatur nur die von G. N. Thomis[1]) vorgeschlagene Methode gefunden, nach der das Piperazin als Pikrat gefällt und bestimmt wird.

Nachstehend berichte ich über die Bestimmung des Piperazins mit Hilfe von Silicowolframsäure; mit diesem Verfahren erhält man im allgemeinen bessere Resultate als bei der Anwendung von Pikrinsäure. Bei dieser Gelegenheit sei noch bemerkt, daß ich auch versucht habe, das Piperazin nach anderen Methoden zu bestimmen, doch ohne Erfolg. So versuchte ich, die Pikrinsäure durch Styphninsäure (2, 4, 6-Trinitroresorcin) zu ersetzen, indem ich das Piperazin aus seinen schwach sauren Lösungen als Piperazinstyphnat $[C_4H_{10}N_2 . C_6H(OH)_2(NO_2)_3]$ fällte und dann nach dem Trocknen den erhaltenen Niederschlag wog. Ebenfalls unbefriedigende Ergebnisse erzielte ich durch Fällung von Piperazin mittels Platinchlorids.

Die Silicowolframsäure fällt das Piperazin als weißes Pulver aus, dem man die Zusammensetzung

$$12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,C_4H_{10}N_2 . 4\,H_2O$$

zuschreiben kann. Diese Formel steht in Übereinstimmung mit den nachstehenden Analysenergebnissen unter Anwendung der Bruttoformel

$$C_8H_{28}O_{42}N_4W_{12}Si$$

	C %	H %	N %	$12\,WO_3 . SiO_2$ %
Berechnet . .	3,11	0,906	1,82	92,11
Gefunden . . .	3,02	0,83	1,91	92,23

Bei der analytischen Bestimmung kann man wie folgt verfahren: Man löst die zu analysierende Substanz in so wenig Wasser wie möglich und fügt zu einem Teil der Lösung verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion (Kongorot) hinzu. Wenn sich nach dem Ansäuern ein Teil der organischen Säuren abscheidet, ist es nicht nötig, zu filtrieren, denn bei der nachfolgenden Verbrennung des Piperazin-Silicowolframates werden die

[1]) Praktika **10**, 319 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 217 (1937).

organischen Säuren vollständig entfernt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und das Analysenergebnis zu beeinflussen. Man fügt alsdann zur sauren Flüssigkeit einen großen Überschuß einer 10%igen wäßrigen Lösung von Silicowolframsäure hinzu und läßt bis zur völligen Klärung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit absitzen, was ungefähr 7—8 Stunden erfordert. Man sammelt dann den Niederschlag auf einem aschenfreien Filter, wäscht ihn sorgfältig mit etwa 200 *ccm* mit Salzsäure angesäuertem Wasser, trocknet ihn im Ofen bei 105°, verascht, glüht bis zu konstantem Gewicht und wägt ihn dann. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Silicowolframsäure-Anhydrids berechnet man das Gewicht des Piperazins durch Multiplikation mit 0,06046.

Einige der erhaltenen Ergebnisse waren die folgenden:

Piperazin	
angewendet *g*	gefunden *g*
0,2274	0,2255
0,2295	0,2282
0,0547	0,0541
0,1230	0,1227

Diese Werte beweisen, daß die Methode gut brauchbar ist.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die Methode auch bei Vorhandensein ganz kleiner Piperazinmengen nutzbringende Anwendung finden kann, da das Verhältnis des gewogenen Silicowolframsäure-Anhydrids zu der diesem entsprechenden Menge Piperazin = 16,54:1 ist.

Catania (Italien), Institut für Warenkunde der kgl. Universität.

Über die jodometrische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung.

Von

S. Kühnel Hagen.

Bericht aus dem Metallwerklaboratorium der A.G. „Nordiske Kabel- og Traadfabrikker", Kopenhagen.

[Eingegangen am 19. April 1939.]

Die titrimetrische Bestimmung von Kupfer ist im Laufe der Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die zu einer Anzahl von Methoden geführt haben, die alle gut brauchbar, aber entweder in der Anwendung recht kostspielig sind oder so viel Zeit in Anspruch nehmen, daß sie sich nur schwierig als Betriebsanalysen anwenden lassen. Die ursprüngliche Methode stammt schon von E. de Haën[1]), der Kupfer in essigsaurer Lösung unter Verwendung eines großen Kaliumjodidüberschusses jodometrisch bestimmt hat. Diese Methode setzt jedoch die vollständige

[1]) Ann. der Chem. **91**, 237 (1854); vgl. diese Ztschrft. **58**, 125 (1919).

Abwesenheit von Stickstoffoxyden voraus und ist infolge des großen Kaliumjodidverbrauches sehr kostspielig.

Aus dem letztgenannten Grunde ist das Verfahren von G. Bruhns[1]) abgeändert worden. Dieser Verfasser ersetzt das Kaliumjodid durch Kaliumrhodanid und verwendet nur eine ganz kleine Menge von Kaliumjodid (zusammen mit Stärke) als Indikator. Diese Methode hat den Nachteil, daß sie, ebenso wie die früheren, eine vollständige Beseitigung der Stickstoffoxyde fordert. Gemäß den Untersuchungen des Verfassers läßt sie sich nicht in essigsaurer, sondern nur in stark sauren Lösungen anwenden.

Da man jedoch so gut wie immer mit salpetersauren Lösungen zu tun hat, ist es eine sehr schwierige und umständliche Sache, der Forderung der Beseitigung der Stickstoffoxyde nachzukommen. Ein einfaches Eindampfen führt bekanntlich nicht zum Ziel; erst nach wiederholtem Eindampfen mit Schwefelsäure erzielt man eine vollständige Beseitigung.

Um diesem zeitraubenden Prozeß zu entgehen, schlägt H. Koelsch[2]) und später L. O. Hill[3]) vor, die salpetersaure Lösung mit Harnstoff zu versetzen. Beide Verfasser machen die Flüssigkeit darauf essigsauer und versetzen mit einem sehr großen Überschuß von Kaliumjodid. Die Beseitigung der Stickstoffoxyde gelingt vollständig, wie es sich auch bei den Untersuchungen des Verfassers gezeigt hat, aber Koelsch und Hill ziehen kaum den vollen Vorteil aus ihrem Kunstgriff, da ihre Methode sehr kostspielig ist, und — wie aus dem folgenden hervorgehen wird — mehr Zeit in Anspruch nimmt als unbedingt notwendig.

Ich habe nun aus den obengenannten Gründen versucht, das billige Rhodanidverfahren mit dem Zeit ersparenden Harnstoffverfahren zu kombinieren, und dabei besonders gute Resultate erhalten. Einige dieser Resultate werden zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens unten angeführt.

Die Untersuchungen haben zu dem nachstehenden Verfahren geführt:

Methode zur Bestimmung von Kupfer in Legierungen.

Angewendete Lösungen:

1. Salpetersäure (1:4).
2. Verdünner: 1,5 *g* Bleinitrat + 100 *g* Harnstoff + wenig Salpetersäure je Liter.
3. Kaliumrhodanidlösung: 100 *g* Kaliumrhodanid je Liter.
4. Kaliumjodidlösung: 10 *g* Kaliumjodid je Liter.
5. Stärkelösung: 10 *g* Stärke je Liter.

[1]) Chem. Ztg. **42**, 301 (1918); vgl. diese Ztschrft. **58**, 129 (1919). — [2]) Chem. Ztg. **37**, 753 (1913); vgl. diese Ztschrft. **53**, 386 (1914). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 200 (1936); vgl. diese Ztschrft. **109**, 278 (1937).

6. Natriumthiosulfatlösung: etwa 0,1 normal, mit 0,5 *g* Natriumcarbonat je Liter.

Verfahren:

Die abgewogene Legierungsmenge, die etwa 0,2 *g* Cu enthalten soll, wird unter Kochen in 10 *ccm* Salpetersäure (1) gelöst. Es wird nur gekocht, bis keine braunen Dämpfe mehr sichtbar sind. Darauf werden 10 *ccm* Verdünner (2) zugesetzt, dann wird kräftig geschüttelt und vollständig bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man versetzt nun mit 10 *ccm* Kaliumrhodanidlösung (3) und 10 *ccm* Kaliumjodidlösung (4); nach erneutem Umschütteln wird sofort titriert. Gegen Ende der Titration werden 5 *ccm* Stärkelösung (5) hinzugefügt; darauf wird fertig titriert.

Wie aus den gemachten Angaben hervorgeht, enthält der Verdünner Blei-Ion. Dieses bewirkt einen außerordentlich scharfen Umschlag. Man hat vorgeschlagen, Silber-Ion[1]) zu verwenden, aber nach den Untersuchungen des Verfassers verdient Blei-Ion bei weitem den Vorzug. Ein Gehalt von 10—20 *mg* Pb — als Bleinitrat — ist vorteilhaft. Auf den nach Zusatz der Verdünnungslösung erhaltenen Niederschlag wird keine Rücksicht genommen (Harnstoffnitrat).

Versuchsergebnisse.

Bei allen Messungen sind geeichte Pipetten, Meßkolben und Büretten angewendet worden.

Die Thiosulfatlösung.

Einstellung gegen Jodid-Jodat: 20,06 *ccm* 0,1000 n-Kaliumjodatlösung, 2 *g* Kaliumjodid, 10 *ccm* ausgekochte 4 n-Schwefelsäure. Verbrauch (korr.) 19,88—19,87—19,87—19,89 *ccm* Thiosulfatlösung. Mittel: 19,88 *ccm*.

$$N = 0{,}1009.$$

Einstellung gegen eine Kupfersulfatlösung, die bei der Elektrolyse folgenden Gehalt aufwies:

in 20,06 *ccm*: 0,2543—0,2537 *g* Cu, in 10,07 *ccm*: 0,1277 *g* Cu. Mittel: 0,01267 *g* Cu/*ccm*.

Bei allen Versuchen wurde ein Kaliumjodid-Überschuß, dagegen kein Kaliumrhodanid angewendet. Ferner wurden von 0,5—2 *g* wechselnde Harnstoffmengen zugesetzt. Die ersten drei Titrationen wurden in neutraler Lösung, die letzten drei in essigsaurer Lösung ausgeführt. Für alle Versuche wurden 10,07 *ccm* der vorgenannten Kupfersulfatlösung verwendet.

Verbrauch (unkorr.): 19,79—19,76—19,77—19,76—19,78—19,78 *ccm* Thiosulfatlösung. Mittel: 19,77, korr. 19,82 *ccm*.

$$N = 0{,}1013$$

1 *ccm* Thiosulfatlösung = 0,006437 *g* Cu.

[1]) A. D. Mitchell und A. M. Ward, Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis, S. 67 (1932).

Einstellung gegen die obengenannte Kupfersulfatlösung in salpetersaurer Lösung (Kaliumrhodanid + 1 *g* Kaliumjodid).

10,07 *ccm* Kupfersulfatlösung, 10 *ccm* 4 n-Salpetersäure, 2 *g* Harnstoff, 20 *ccm* 10%ige Kaliumrhodanidlösung, 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung. Gesamtvolumen: 100 *ccm*.

Verbrauch (unkorr.): 19,77—19,75—19,76—19,73—19,74—19,76—19,75 *ccm* Thiosulfatlösung. Mittel: 19,75, korr. 19,80 *ccm*.

N = 0,1014

1 *ccm* Thiosulfatlösung = 0,006443 *g* Cu.

Einstellung gegen die obengenannte Kupfersulfatlösung in salpetersaurer Lösung (Kaliumrhodanid + 0,2 *g* Kaliumjodid).

10,07 *ccm* Kupfersulfatlösung, 10 *mg* Blei-Ion, 10 *ccm* 4 n-Salpetersäure, 1 *g* Harnstoff, 20 *ccm* 10%ige Kaliumrhodanidlösung, 20 *ccm* 1%ige Kaliumjodidlösung. Gesamtvolumen: 70 *ccm*.

Verbrauch (unkorr.): 19,75—19,74—19,75 *ccm* Thiosulfatlösung. Mittel: 19,75, korr. 19,80 *ccm*.

N = 0,1014

1 *ccm* Thiosulfatlösung = 0,006443 *g* Cu.

Bestimmung von Kupfer in Kupferdraht. Mittels Elektrolyse bestimmt: 100,0%. Die Thiosulfatlösung entspricht: 0,006443 *g* Cu/*ccm*.

Die Probe wird in 10 *ccm* Salpetersäure (1:4) gelöst, mit 10 *ccm* Verdünner (0,5 *g* Harnstoff + 15 *mg* Pb enthaltend), 10 *ccm* 10%iger Kaliumrhodanidlösung und 10 *ccm* 1%iger Kaliumjodidlösung versetzt. Gesamtvolumen: etwa 40 *ccm*.

I	Abgewogen	0,1216 *g*	Verbrauch (korr.):	18,90 *ccm*	Thiosulfatlösung	= 0,1217 *g* Cu	Δ = + 0,0001
II	„	0,1378 „	„	„ 21,36 „	„	= 0,1376 *g* Cu	Δ = — 0,0002
III	„	0,1401 „	„	„ 21,75 „	„	= 0,1401 *g* Cu	Δ = 0,0000
IV	„	0,1278 „	„	„ 19,77 „	„	= 0,1274 *g* Cu	Δ = — 0,0004
V	„	0,1296 „	„	„ 20,10 „	„	= 0,1295 *g* Cu	Δ = — 0,0001
VI	„	0,1248 „	„	„ 19,36 „	„	= 0,1247 *g* Cu	Δ = — 0,0001

Wenn Versuch Nr. IV, der anscheinend einen „groben" Fehler enthält, fortgelassen wird, sieht man daß die mittlere Unsicherheit bei den Bestimmungen unter 0,05% (relativ) liegt.

Die angegebene Methode ist billig in der Anwendung, indem sie je Analyse nur 0,1 *g* des kostbaren Kaliumjodids fordert. Die Analyse läßt sich schnell ausführen. Die Erfahrung des Laboratoriums zeigt, daß

ein mäßig schneller Analytiker bei systematischem und praktischem Arbeiten (aperiodische Waagen, automatische Pipetten usw.) in 8 Stdn. etwa 150 Bestimmungen mit einer mittleren Unsicherheit von 2—3‰ (relativ) ausführen kann.

Das beim Titrieren angewendete Thiosulfat wird gegen Reinkupfer eingestellt. Bei Einstellung gegen Jodid-Jodat findet man, wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, eine Normalität, die etwa 4—5‰ niedriger liegt.

Bei Anwesenheit von Eisen in der Legierung wird der Umschlag durch die Farbe des Ferrirhodanids gestört, außerdem wird auch das Eisen mehr oder weniger mittitriert. Mitchell und Ward[1]) empfehlen in solchen Fällen einen Zusatz von Natriumpyrophosphat vor dem Hinzufügen von Kaliumrhodanid. Auch nach den Untersuchungen des Verfassers wirkt ein Zusatz von 1,5—2 *g* Natriumpyrophosphat ausgezeichnet; dagegen besteht keine Veranlassung zur Verwendung dieses Reagenses, bloß weil die Flüssigkeit Säure enthält.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Molybdäns als Molybdäntrioxyd.

Von

M. Straumanis und Br. Ogrinš, Riga.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands.

[Eingegangen am 16. März 1939.]

Einleitung.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Molybdäns ist eine Reihe von Methoden entwickelt worden, von denen die Fällung des Molybdäns als Sulfid und dessen Verbrennung zu Molybdäntrioxyd am meisten gebraucht wird. Die Vorschriften zur Ausführung der Sulfidfällung sind jedoch so verschieden, daß man fast in jedem Lehrbuch auf eine andere Arbeitsweise stößt.

So wird von F. P. Treadwell (33, 32)[2]] und Berl-Lunge (3) empfohlen, die Fällung in saurer Lösung mit Hilfe einer Druckflasche durchzuführen. H. und W. Biltz (4, 17) erhalten das Molybdäntrisulfid durch Zersetzen von Sulfomolybdaten mit Säuren. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell (18) fällen das Sulfid in saurer Lösung (5 Vol.-% Schwefelsäure) ohne Druckflasche durch Einleiten eines kräftigen Schwefelwasserstoffstromes von 15 Min. Dauer. Da hierbei noch etwas Molybdän in der Lösung bleibt (etwa 1 *mg*), so wird diese mit heißem Wasser ver-

[1]) a. a. O. — [2]) Die Literaturzitate (eingeklammerte Zahlen) finden sich am Schluß der Abhandlung S. 46.

dünnt und die Fällung durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Ende geführt (18). Eine ähnliche Vorschrift geben O. Bauer und E. Deiß (2), die jedoch in salzsaurer Lösung arbeiten. Zur Ausschaltung der reduzierenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs — es bildet sich sehr oft Molybdänblau — wird das Gas zuerst in die kalte Lösung eingeleitet, dann wird diese auf 40—50° erwärmt. O. Niezoldi(25) fällt das Sulfid in n-Schwefelsäure durch 15—20 Min. langes Einleiten von Schwefelwasserstoff und einstündiges Erwärmen der Lösung auf 80°. Die American Society for Testing Materials (A. S. T. M.) (1) empfiehlt, die Fällung, in Übereinstimmung mit Hillebrand, in n-Schwefelsäure durchzuführen und dann 1 Stde. lang bei 50—60° absitzen zu lassen. Bei genauen Analysen muß das Filtrat mit Ammoniumpersulfat oxydiert und eine nochmalige Fällung vorgenommen werden.

Zur Verminderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration wird von J. Štěrba-Böhm und J. Vostřebal (31) das Molybdän aus ameisensaurer Lösung gefällt. Die Löslichkeit des Sulfids vermindert sich hierbei. Eine ähnliche Methode benutzen auch H. Yagoda und H. A. Fales (37), nur arbeiten sie mit bei 0° gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. L. Moser und M. Behr (24) finden, daß in n-Schwefelsäure in einer Druckflasche jede Molybdänmenge gefällt werden kann; ist aber deren Konzentration geringer als 0,1 *g* (berechnet als Molybdäntrioxyd) in 100 *ccm*, so läßt sich eine noch konzentriertere Säure anwenden. W. Werz (35) erzielt quantitative Resultate, wenn kleine Molybdänmengen in 3%iger Schwefelsäure bei einer Temperatur von 80—85° mit einem 15 Min. lang durchgeleiteten kräftigen Schwefelwasserstoffstrom gefällt werden. Nach F. Feigl (11) läßt sich eine quantitative Fällung des Sulfids durch Zusatz einer Jod-Jodkaliumlösung zur Analyse vor dem Durchleiten des Schwefelwasserstoffs erzielen. Eines Zusatzes von Ammoniumjodid bedient sich auch L. E. Porter (27), um das Sulfid in einer Druckflasche zu fällen.

Das Vorhandensein verschiedener Fällungsmethoden deutet darauf hin, daß diese unvollkommen sind und infolgedessen unsichere Resultate liefern. Als die genaueste Methode wird vorläufig die Abscheidung des Molybdäntrisulfids in einer Druckflasche angesehen (33, 32, 24). Das Arbeiten mit der Druckflasche ist aber sehr unbequem und zeitraubend, denn zur Filtration des Sulfids, das auch am Glase haftet, kommt man nicht eher als nach 3 Stdn.

Wird dagegen ohne Druckflasche gearbeitet, so reduziert der Schwefelwasserstoff das sechswertige Molybdän leicht zu Molybdänblau. Ein Teil bleibt also in der Lösung und die Resultate sind deswegen nicht quantitativ. Deshalb muß die Lösung nachträglich oxydiert und die Fällung nochmals vorgenommen werden. Das erfordert aber viel Zeit und liefert doch nicht vollständig sichere Resultate. Zu viel besseren Ergebnissen

gelangt man beim Arbeiten in ameisensauren Lösungen (31, 37), doch ist die Methode, da sie stark konzentrierte Schwefelwasserstofflösungen erfordert, unbequem (37) und auch nicht immer anwendbar.

Das Ziel vorliegender Arbeit ist deshalb, festzustellen, unter welchen Bedingungen die Molybdänbestimmung am besten verläuft, welche Umstände es sind, die die größten Fehler in die Bestimmung hineinbringen, ob sich die Druckflasche tatsächlich bewährt usw. Mit besonderer Sorgfalt soll aber untersucht werden, wie die Sulfidfällung durch die Konzentration der Säure, des Schwefelwasserstoffs und des Molybdates beeinflußt wird.

Schwierigkeiten, die bei der Fällung des Molybdänsulfids entstehen.

In einer angesäuerten Molybdatlösung herrschen offenbar folgende Gleichgewichte:

$$(NH_4)_2MoO_4 \rightleftarrows 2\ NH_4^{\cdot} + MoO_4''$$
$$MoO_4'' + 8\ H^{\cdot} \rightleftarrows Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\ H_2O.$$

Wird jetzt Schwefelwasserstoff eingeleitet, so bildet sich das Sulfid:

$$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\ H_2S \rightleftarrows MoS_3 + 6\ H^{\cdot}.$$

Aus der Gleichung folgt, daß zur quantitativen Fällung ein möglichst großer Überschuß von Schwefelwasserstoff und eine möglichst niedrige Wasserstoff-Ionen-Konzentration erforderlich sind. Die Versuche zeigen jedoch, daß aus nur wenig angesäuerten Lösungen das Molybdäntrisulfid infolge der Bildung von löslichem Sulfomolybdat überhaupt nicht gefällt wird. Arbeitet man dagegen in stark sauren Lösungen (oberhalb 0,1 normal), so ist die Ausfällung infolge der Löslichkeit des Sulfids ebenfalls unvollständig; der Niederschlag ist dabei noch sehr fein und haftet stark an den Glaswänden. Es existiert offenbar eine optimale Konzentration der Säure, bei der die Fällung am vollständigsten erfolgt.

Beim Suchen nach dieser optimalen Konzentration stießen wir auf ein neues Hindernis, das auch von anderen Forschern erwähnt worden ist, nämlich die Bildung der blauen Färbung zu Anfang des Schwefelwasserstoff-Einleitens. W. Biltz (5), A. Dumanski (10) und S. L. Malowan (21) haben diese Tatsache sogar zur Darstellung von Molybdänblau benutzt. Auch Bauer und Deiß (2) beobachteten die Blaufärbung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Molybdatlösungen. Die Analysenresultate von Werz (35) fielen zu niedrig aus, wenn zur Fällung ein zu langsamer Schwefelwasserstoffstrom benutzt wurde. Wie es scheint, hängt auch dies mit der Bildung von Molybdänblau zusammen, obgleich dieser Grund von Werz nicht genannt wird. Auch unsere Beobachtungen zeigten, daß beim Einleiten eines langsamen Schwefelwasserstoffstromes ein Teil des Molybdates sich immer zu Molybdänblau reduziert, wobei die Reduktion in heißen Lösungen schneller erfolgt als in kalten. Die Reduktion wird weiter durch steigende Konzentration des Molybdates und der Säure begünstigt.

Selbstverständlich müssen die Resultate der Molybdänbestimmung zu niedrig ausfallen, wenn sich während der analytischen Operationen lösliches Molybdänblau bildet. Es mußte deshalb zuerst festgestellt werden, unter welchen Bedingungen keine Blaufärbung beobachtet werden kann und welche Höchstkonzentrationen von Molybdat und Säure noch zulässig sind. Hierzu wurden Lösungen verschiedener Ammoniummolybdat-Konzentrationen, die verschiedene Säuremengen enthielten, hergestellt; in diese Lösungen wurde bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach der eintretenden Färbung konnte über die Bildung von Molybdänblau entschieden werden. Die Versuche wurden in salpeter-, schwefel- und salzsauren Lösungen durchgeführt; die Art der Säure beeinflußte jedoch die Resultate sehr wenig. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Die Färbung von Molybdatlösungen verschiedener Konzentration, die verschiedene Säuremengen enthalten, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Molybdäntrioxyd *mg* in 100 *ccm*	Normalität der Säure	Färbung durch Schwefelwasserstoff
14,5	0,1	sehr schwach grünlich gelb
23,2	„	schwach grünlich gelb
29,0	„	grünlich gelb
37,7	„	grünlich braun
43,5	„	„ „
58,0	„	grün
87,0	„	grünlich blau
116,0	„	„ „
145,0	„	blau
14,5	0,005	gelb
„	0,01	„
„	0,02	bräunlich gelb
„	0,06	„ „
„	0,1	schwach grünlich gelb
„	0,2	grünlich gelb

Nimmt man an, daß das Entstehen des grünen Farbtones auf die beginnende Bildung von Molybdänblau hindeutet, so können nach der Tabelle zur Analyse Molybdatkonzentrationen, die mehr als etwa 30 *mg* MoO_3 in 100 *ccm* enthalten, nicht verwendet werden. Geringe Änderungen des Säuregehaltes sind dagegen nur von geringem Einfluß auf die Blaufärbung, obgleich im allgemeinen mit steigendem Säuregehalt die erwähnte Färbung leichter eintritt.

In manchen Fällen wurde beobachtet, daß sich die Blaufärbung schon bei kleineren Konzentrationen als 30 *mg* in 100 *ccm* einstellt. Es

stieg deswegen der Verdacht auf, daß die Molybdänblaubildung durch manche Stoffe katalytisch beschleunigt wird. Versuche, die in Gegenwart geringer Mengen von Hexachloroplatesäure, Goldchlorid, QuecksilberII-chlorid und Kupfersulfat durchgeführt wurden, zeigten jedoch, daß die Blaufärbung durch die genannten Stoffe weder gehemmt noch beschleunigt wird. Zu demselben Ergebnis führten Versuche mit besonders reinem Schwefelwasserstoff. Da das Molybdänblau durch Oxydationsmittel wie Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Kaliumchromat, Kaliumchlorat u. a. leicht oxydiert wird (22, 16, 28, 26, 15), so wurde versucht, ob nicht in Gegenwart dieser Stoffe die Blaufärbung ausgeschaltet werden könnte. Versuche mit je 20 *ccm* von Molybdatlösungen obiger Konzentration, denen 2 Tropfen etwa 0,1 n-Bromat-, Permanganat-, Persulfat-, Brom- oder Jod-Lösung hinzugefügt worden waren, zeigten aber, daß diese ohne Einfluß sind, jedoch in höheren Konzentrationen als eben angegeben die Blaufärbung begünstigen. Das ist auch verständlich, denn durch das Oxydationsmittel wird offenbar zuerst der Schwefelwasserstoff oxydiert, dessen Konzentration infolgedessen fällt, wodurch, wie das immer beobachtet worden ist, die Molybdänblaubildung gefördert wird. Ein sehr starker Effekt konnte in Gegenwart von Arseniten, Arsenaten und Phosphaten beobachtet werden: die Blaufärbung trat schon bei viel kleineren Konzentrationen als 30 *mg*/100 *ccm* auf. Das ist auch schon früher z. B. von G. Denigès (9) beobachtet worden. Daß die Anwesenheit von Phosphor die Ausfällung von Molybdäntrisulfid hemmt, hat auch Werz (35) festgestellt; er konnte aber wahrscheinlich die blaue Farbe nicht beobachten, da diese durch die anwesenden großen Eisenmengen verdeckt wurde. Die leichtere Molybdänblaubildung in Gegenwart von Arsen- und Phosphorsäure erklärt sich dadurch, daß in diesen Fällen die leichter reduzierbaren Heteropolysäuren entstehen.

Aus diesen qualitativen Versuchen folgt, daß die Bildung von Molybdänblau bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff bei Anwendung von Konzentrationen von höchstens 30 *mg* Molybdäntrioxyd in 100 *ccm* ausgeschaltet werden kann; es muß aber dafür gesorgt werden, daß die Lösungen keine größeren Mengen von Oxydationsmitteln, Arsen- und Phosphorsäuren enthalten[1]). Mit solchen Lösungen sind alle weiteren Versuche durchgeführt worden.

Der Einfluß der Säurekonzentration auf die Vollständigkeit der Sulfidfällung.

(Unter Mitarbeit von G. Rīters.)

Die Fällung des Molybdäns als Sulfid ist, wie schon erwähnt, nur in sauren Lösungen möglich. Es soll jetzt die optimale Konzentration der

[1]) Wird dagegen das Molybdat in eine kalte, angesäuerte Lösung von Schwefelwasserstoff gegossen, so tritt die Blaufärbung erst bei viel höheren Molybdatkonzentrationen (bezogen auf das Volumen der zusammengegossenen Lösungen) auf.

Säure festgestellt werden, bei der die Fällung am vollständigsten erfolgt. Die Versuche wurden in Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure durchgeführt.

Die Fällung des Molybdäntrisulfids in Salpetersäure. Da die Salpetersäure als Oxydationsmittel die Konzentration des Schwefelwasserstoffs herabsetzen könnte, wurde stets mit verdünnter Säure und in der Kälte gearbeitet. Zu den quantitativen Versuchen wurde eine in bezug auf Molybdän etwa 0,1 m-Ammoniummolybdatlösung durch Lösen von 17,65 *g* des Salzes (Merck, „purissim.“) in einem Liter hergestellt. Die Konzentration der Lösung wurde genau bestimmt, indem in einem gewogenen Tiegel 5 *ccm* (mit einer auch in den künftigen Versuchen gebrauchten Pipette entnommen) verdampft, getrocknet und bei 450° bis zu konstantem Gewicht geglüht wurden. Folgende Zahlen konnten erhalten werden:

Tabelle II.

Molybdäntrioxyd-Gehalt in 5 *ccm* der Versuchslösung.

I	72,3 *mg*	MoO_3
II	72,0 „	„
III	72,3 „	„
IV	72,1 „	„

Mittelwert: 72,2 *mg* MoO_3.

Der weiter unten immer eingehaltene Arbeitsgang soll nun am Beispiel der Fällung in 0,1 n-Salpetersäure geschildert werden. 5 *ccm* der Molybdatlösung wurden in einem Becherglas mit 120 *ccm* 0,25 n-Salpetersäure und dann mit 175 *ccm* Wasser versetzt. (Es wurde stets mit einem Volumen von 300 *ccm* gearbeitet.) Bei Zimmertemperatur wurde dann in die Lösung ein kräftiger Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoff 5—10 Min. lang eingeleitet und auf einem Ostwaldschen Ofen, zur vollständigen Zersetzung des Sulfomolybdates, ohne Unterbrechung der Schwefelwasserstoffzufuhr bis zum Sieden erhitzt (Dauer etwa 10 Min.). Das Glas wurde vom Ofen abgehoben; dann wurde noch 5—10 Min. lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und hierauf 1 Stde. erkalten gelassen. Die Fällung bis zur Filtration dauert somit 1 Stde. und 20—30 Min. Der Niederschlag wurde auf ein Papierfilter abfiltriert und mit 0,02 n-Schwefelsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, gewaschen.

Der am Glas haftende Niederschlag konnte gut mit Filtrierpapier aufgenommen werden. Zusammen mit der Hauptmasse wurde dann der Niederschlag in einem gewogenen Tiegel getrocknet und über einer kleinen Bunsenflamme in etwa 15 Min. verkohlt, wobei die Flamme den Boden des Tiegels nicht berühren durfte. Dann wurde die Probe in einem elektrischen Ofen 15 Min. bei 500° erhitzt, in einem Exsiccator erkalten gelassen und gewogen (über das Verbrennen der Niederschläge siehe S. 42).

Die auf diese Weise erhaltenen Gewichte des Molybdäntrioxyds sind in der Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.
Fällung des Molybdäntrisulfids in Salpetersäure. Volumen der Säure 300 *ccm*, Gehalt an Molybdäntrioxyd 72,2 *mg*.

Normalität der Salpetersäure	Niederschlag in *mg*			Unterschied	
	I	II	Mittelwert	*mg*	%
0,01	Unfiltrierbar				
0,02	71,5 71,8	71,8 71,4	71,6	— 0,6	0,83
0,1	71,8 71,8	71,6 71,6	71,7	— 0,5	0,70
0,5	71,1	71,4	71,3	— 0,9	1,25
1,0	67,5	63,8	65,7	— 6,5	9,0
2,0	—*)	31,2	31,2	— 41,0	56,8

*) Der Niederschlag löste sich beim Aufkochen der Lösung vollständig auf, deswegen wurde der zweite Versuch bei Zimmertemperatur durchgeführt. Schwefelwasserstoff wurde 15 Min. eingeleitet.

In 0,01 n-Säure reicht die Wasserstoff-Ionen-Konzentration nicht aus, um das Sulfomolybdat vollständig zu zersetzen: nur ein Teil scheidet sich ab, während der Rest als braunes Kolloid in Lösung bleibt. Am vollständigsten gelingt die Fällung in 0,02 bis 0,1 n-Salpetersäure; in 0,5 n-Säure beginnt aber schon die Auflösung; in heißer 2 n-Säure ist überhaupt keine Fällung mehr möglich. Am besten läßt sich somit in 0,02 bis 0,1 n-Säure arbeiten, da dann die Fällung gut gelingt (in etwa 5—10 Min.), der Niederschlag wenig am Glas haftet und sich leicht auswaschen läßt.

Eine Versuchsreihe wurde weiter in 0,1 n-Säure unternommen, um festzustellen, in welcher Weise die Vollständigkeit der Ausfällung von der Konzentration des Molybdates abhängt (Tabelle IV).

Tabelle IV.
Fällung des Molybdäntrisulfids aus Molybdatlösungen verschiedener Konzentration in 0,1 n-Salpetersäure. Zur Analyse wurde so viel Lösung genommen, daß ihr Gehalt 72,2 *mg* MoO_3 entsprach.

Konzentration an Molybdäntrioxyd in *mg*/100 *ccm*	Niederschlag in *mg*			Unterschied	
	I	II	Mittelwert	*mg*	%
72,2	71,4	71,0	71,2	1,0	1,38
58,0*)	143,5	143,2	143,3	1,7	1,17
36,1	71,5	71,7	71,6	0,6	0,83
24,1	71,8	71,6	71,7	0,5	0,70
14,4	71,8	71,6	71,7	0,5	0,70

*) Hier wurden 145,0 *mg* MoO_3 zur Fällung gebracht.

Wie ersichtlich, vergrößert sich der in Lösung gebliebene Teil mit der Konzentration des Molybdates. Besonders gut ist das aus Abb. 5 ersichtlich: der prozentuale Fehler steigt linear mit der Konzentration des Molybdates, wenn etwa 30 *mg* MoO_3/100 *ccm* überschritten werden. Das kann als Bestätigung der schon genannten qualitativen Versuche angesehen werden, denn etwa 0,8% entsprechen der Löslichkeit des Sulfids in 0,1 n-Säure, während der darüber hinausgehende Fehlbetrag durch die Bildung des unfiltrierbaren Molybdänblaus hervorgerufen wird. Tatsächlich konnte eine Blaufärbung der Filtrate von 58 *mg* MoO_3/100 *ccm* ab beobachtet werden. Die optimalen Umstände bei der Fällung in Salpetersäure sind somit: 0,02—0,1 n-Säure, die nicht mehr als 30 *mg* MoO_3/100 *ccm* enthält.

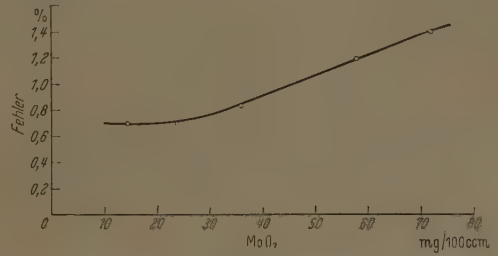

Abb. 5.

Vergrößerung der Nichtausfällung des Molybdäntrisulfids mit steigender Konzentration an Ammoniummolybdat.

Die Fällung des Molybdäntrisulfids in Schwefel- und Salzsäure. Wie vollständig sich die Ausfällung des Sulfids in nichtoxydierenden Säuren, wie Schwefel- und Salzsäure gestaltet, kann der Tabelle V entnommen werden, in der eine Versuchsreihe in Schwefelsäure wiedergegeben ist.

Tabelle V.

Fällung des Molybdäntrisulfids in Schwefelsäure verschiedener Konzentration. Ausgangsmenge: 72,2 *mg* MoO_3 in 300 *ccm*.

Normalität der Schwefelsäure	Niederschlag in *mg*			Unterschied	
	I	II	Mittelwert	*mg*	%
0,01	Unfiltrierbar				
0,02	71,8	71,7	71,8	— 0,4	0,55
0,1	71,8	71,9	71,9	— 0,3	0,42
0,5	71,8 71,9	71,8 71,8	71,8	— 0,4	0,55
1,0	70,4	70,2	70,3	— 1,9	2,63
2,0	66,4	65,3	65,8	— 6,4	8,9

Man sieht hier also fast dasselbe Bild wie bei der Fällung in Salpetersäure, nur ist die Löslichkeit in konzentrierteren Säuren geringer, was ja auch in Anbetracht der geringeren Stärke der Schwefelsäure verständlich ist. Die Fällung in Salzsäure lieferte fast dieselben Zahlen; auf ihre Wiedergabe kann deshalb hier verzichtet werden.

Abscheidung des Molybdäntrisulfids in der Druckflasche.

Um festzustellen, wie die hier beschriebenen Fällungsresultate mit denen anderer Methoden übereinstimmen, wurde auch die Abscheidung des Molybdänsulfids in der Druckflasche untersucht. Die Ausgangslösung enthielt 5,0 *ccm* Molybdatlösung[1]), 12,5 *ccm* 4 n-Schwefelsäure und 82,5 *ccm* Wasser (die Säure ist demnach 0,5 normal). Die Lösung wurde in die Druckflasche gefüllt, bis zum Gefrieren abgekühlt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Darauf wurde das Ganze nach Abschließen der Flasche in einem Wasserbad so lange erwärmt, bis sich das Sulfid vollständig abgesetzt hatte: Nach Abkühlen wurde der Niederschlag filtriert, ausgewaschen und verbrannt. Da bei einer Konzentration von 72,2 *mg* MoO_3/100 *ccm* die Bildung von Molybdänblau möglich war, so wurden einige Fällungen auch nach der Methode von Moser und Behr (24) mit einer Lösung folgender Zusammensetzung durchgeführt: 300 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure, 72,2 *mg* MoO_3. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI.

Die Fällung des Molybdäntrioxyds in 0,5 n-Schwefelsäure als Molybdäntrisulfid in einer Druckflasche. Einwage: 72,2 *mg* MoO_3.

Gefällt	Konzentration des Molybdäntrioxyds in *mg*/100 *ccm*	Niederschlag in *mg*			Unterschied	
		I	II	Mittelwert	*mg*	%
in einer Druckflasche . .	72,2	71,8	71,8	71,8	— 0,4	0,55
ohne Druckflasche . . .	24,1	71,9	71,8	71,8	— 0,4	0,55
nach Moser und Behr .	24,1	71,9	71,6	71,8	— 0,4	0,55

Wie ersichtlich, bietet die Fällung in der Druckflasche keinen Vorteil, abgesehen davon, daß es gelingt, Molybdatlösungen größerer Konzentration zu verwenden, da sich das Molybdänblau nicht so leicht bildet; der prozentische Fehler fällt aber ebenso hoch aus wie in den hier beschriebenen Versuchen in 0,02—0,5 n-Schwefel- oder 0,02—0,1 n-Salpetersäure ohne Druckflasche. Letztere ist deshalb in den meisten Fällen entbehrlich.

Die Fällung des Molybdäntrisulfids in Gegenwart von Jod.

Nach Feigl (11) soll sich ein gut filtrierbarer Niederschlag bei der Fällung des Sulfids in Gegenwart von Jod bilden. Eine ähnliche Methode benutzt auch Porter (27). Obgleich die in dieser Arbeit erhaltenen

[1]) Zusammensetzung siehe S. 35.

Sulfidniederschläge sich gut filtrieren ließen, wurde doch der Feiglsche Vorschlag nachgeprüft. Eine Lösung, aus 5,0 *ccm* Ammoniummolybdat-Lösung, 24 *ccm* 0,25 n-Schwefelsäure, 20 *ccm* Jodlösung (0,5 *g* Jod und 2 *g* Kaliumjodid) und 251 *ccm* Wasser bestehend, wurde hergestellt. Wird in diese Schwefelwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich zuerst Schwefel unter Aufhellung der Lösung, dann aber braunes Molybdäntrisulfid aus. Da hier die Fällung in Gegenwart eines Oxydationsmittels erfolgt, so ist nach dem schon Gesagten eine Molybdänblaubildung zu erwarten (siehe S. 34). Die Filtrate waren tatsächlich blau. Die Blaufärbung konnte hier nicht nur durch die allmählich steigende Konzentration des Schwefelwasserstoffs, sondern auch durch den gebildeten Jodwasserstoff erfolgen (13, 23, 16, 26). Die Feiglsche Methode ist noch mit einem weiteren Nachteil behaftet: der Niederschlag läßt sich nämlich infolge des Gehaltes an freiem Schwefel nur schwer bis zur Gewichtskonstanz glühen. Die Resultate fallen deshalb unbefriedigend aus (siehe Tabelle VII).

Tabelle VII.

Die Fällung des Molybdäntrisulfids in Gegenwart von Jod-Jodkalium. Volumen der Lösung 300 *ccm*.

MoO_3 *mg*	Konzentration der Säure	Niederschlag in *mg* I	II	Mittelwert	Unterschied *mg*	%
72,2	0,02 n-Schwefelsäure	71,1	71,2	71,2	— 1,0	1,39
72,2	0,1 „ „	73,0	72,8	72,9	+ 0,7	0,97
145,0	0,1 n-Salzsäure	142,8	140,2	141,5	— 3,5	4,85
145,0	0,02 „ „	141,0	140,2	140,6	— 4,4	6,10

Obgleich sich die Niederschläge sehr gut filtrieren lassen, so erhält man doch nicht so gute Resultate, wie sie in dieser Arbeit bereits mitgeteilt worden sind. Man kommt somit zu dem Schluß, daß weder die Anwesenheit von Jod-Jodkalium noch die Druckflasche die Vollständigkeit der Sulfidfällung fördert.

Die Ursachen der unvollständigen Ausfällung des Molybdäntrisulfids.

Viele Autoren weisen darauf hin, und auch unsere Versuche zeigen übereinstimmend diese Tatsache, daß nach der Sulfidfällung in der Lösung noch etwas Molybdänsulfid zurückbleibt (0,4—1 *mg*). Wie schon erwähnt, kann dies auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden: 1. auf die Bildung des löslichen Molybdänblaus, 2. auf die Löslichkeit des Sulfids in der Säure und 3. noch auf eine andere, weiter unten erörterte Ursache.

Die Beobachtungen zeigen, daß die Bildung von Molybdänblau immer dann erfolgt, wenn die Konzentration des Schwefelwasserstoffs gering ist, wenn somit der Gasstrom zu gering, die Konzentration des

Molybdates zu hoch ist, oder wenn in der Lösung Oxydationsmittel vorhanden sind, die den Schwefelwasserstoff oxydieren.

Dieses Verhalten könnte folgendermaßen erklärt werden: da in sauren Lösungen zur Bildung des Sulfids viel mehr Schwefelwasserstoff nötig ist als zur Reduktion des Molybdates zu Molybdänblau, so bildet sich letzteres zu Beginn des Einleitens, wenn die Schwefelwasserstoffkonzentration noch gering ist, etwa nach folgendem Schema:

$$2\,MoO_4'' + HS' + H^{\cdot} = Mo_2O_7'''' + H_2O + S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

oder auch $$2\,MoO_3 + H_2S = Mo_2O_5 + H_2O + S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\,a)$$

Oxydationsmittel, die den Schwefelwasserstoff oxydieren, begünstigen deshalb ebenfalls die Blaufärbung. Erst dann, wenn die Konzentration der Sulfid-Ionen genügend gestiegen ist, läuft jetzt mit großer Geschwindigkeit die Fällungsreaktion ab:

$$MoO_4'' + 8\,H^{\cdot} \rightleftarrows Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O.$$

$$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,S'' = MoS_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

oder richtiger $$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,HS' \rightleftarrows MoS_3 + 3\,H^{\cdot} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Finden die letzten Reaktionen statt, so hört sofort neue Molybdänblaubildung auf. Wenn durch starke Säuren höherer Konzentration die Blaufärbung begünstigt wird, so erklärt sich dieses durch die Umkehrbarkeit der Reaktion (3) und durch den Mangel an Hydrosulfid- oder Sulfid-Ionen in Gegenwart starker Säuren gemäß:

$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$$

$$HS' \rightleftarrows H^{\cdot} + S'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Der vorhandene Schwefelwasserstoff betätigt sich deshalb nicht fällend, sondern reduzierend im Sinne von 1a.

Ganz dieselben Umstände herrschen in schwach sauren Lösungen, bei denen zu Anfang des Schwefelwasserstoffeinleitens ebenfalls Blaufärbung und erst dann Braunfärbung, der Sulfomolybdatbildung entsprechend, eintritt, die eine viel höhere Konzentration des Schwefelwasserstoffs fordert:

$$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,S'' = MoS_4'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Daß es sich hier nicht um kolloidale Molybdänsulfidlösungen handelt dafür zeugt das Ausbleiben des Tyndall-Effektes. Sobald die nötige Konzentration an Schwefelwasserstoff erreicht worden ist, beginnt die Reaktion (5) und ebenso wie im vorigen Fall setzt dann die Blaufärbung (1) aus. Wird von Anfang an ein genügend kräftiger Schwefelwasserstoffstrom verwendet, so kann Reaktion (5) oder (2) sehr bald einsetzen, und die Blaufärbung ist gering[1]). Das Auftreten oder Nichtauftreten von Molybdänblau bei der Sulfidfällung wird somit durch die gegebene Beschreibung des Prozesses verständlich.

[1]) Ebenso wenn das Molybdat in die Schwefelwasserstofflösung gegossen wird.

Die zweite Ursache der unvollständigen Fällung des Sulfids läßt sich durch die Umkehrbarkeit der Reaktion (3) oder vollständiger durch die Reaktion $Mo^{\cdots\cdots} + 3\,H_2S \rightleftarrows MoS_3 + 6\,H^{\cdot}$ . . . . . (6) erklären. Auf eine ausführlichere Erläuterung kann hier verzichtet werden. Wenn also mit steigender Konzentration der Säure immer mehr Sulfid zurückbleibt, müßte dieses bei der Verdünnung der Lösung ausfallen. Hierzu wurden neue Versuche in der gewohnten Weise unternommen (72,2 *mg* MoO_3 in 300 *ccm* 0,5—2 n-Säure). Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages wurde das Waschwasser (etwa 50 *ccm*) zum Filtrat hinzugefügt. In n- und 2 n-Schwefelsäure erschien von neuem der braune Niederschlag (Verminderuug der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, siehe Gleichung 6). Bis zum anderen Morgen flockte er aus. Nach dem Abfiltrieren und erneuten Einleiten von Schwefelwasserstoff erschien in n-Schwefelsäure kein Niederschlag, wohl aber nach dem Aufkochen. Der neue Niederschlag wurde abfiltriert. Immerhin bestand noch die Möglichkeit, daß sich in den Lösungen noch geringe Mengen von Molybdänblau befanden. Nach dem Vorschlag mancher Autoren (1) wurden deshalb die Filtrate durch Zugabe von Ammoniumpersulfat oxydiert, aufgekocht und bis zum früheren Volumen mit Wasser aufgefüllt; dann wurde 15 Min. lang Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Ein geringer Niederschlag erschien als Braunfärbung dann nur in 2 n-Schwefelsäure. Eine ebensolche Färbung konnte aber in einem Parallelversuch ohne Persulfat beobachtet werden. Alle Niederschläge wurden gewogen; über die Untersuchung gibt die Tabelle VIII Aufschluß:

Tabelle VIII.

Umfällung des Molybdäntrisulfids in schwefelsauren Lösungen verschiedener Konzentration, die je 72,2 *mg* MoO_3 in 300 *ccm* enthielten.

Art der Fällung	0,5 n-Schwefelsäure			n-Schwefelsäure			2 n-Schwefelsäure		
	I	II	Mittelwert	I	II	Mittelwert	I	II	Mittelwert
1. Gefällt nach Beschreibung S. 35	71,8	71,8	71,8	68,6	68,9	68,8	60,0	59,4	59,7
2. Dem Filtrat wurde das Waschwasser hinzugefügt (50 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt)	—	—	—	2,2	1,7	1,9	6,0	7,0	6,5
3. Schwefelwasserstoff wurde eingeleitet, dann herausgekocht; hierauf wurde bis zum anderen Tage stehen gelassen	0,4	0,4	0,4	1,5	1,6	1,5	5,4	5,4	5,2
4. Nach der Oxydation und nach Einleiten von Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	—	—	Braunfärbung		
Zusammen:	72,2	72,2	72,2	72,3	72,2	72,2	71,4	71,8	71,4

Hieraus ist zu sehen, daß in 0,5 n—n-Schwefelsäure nach der Verdünnung, nochmaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff und dessen Auskochen alles Sulfid gefällt werden kann. Die Ursache der Unvollständigkeit der Sulfidfällung liegt also bei der hier beschriebenen Arbeitsweise in der Umkehrbarkeit der Reaktion (6). Es fragt sich nun aber, warum die Fällung in verdünnteren Säuren wie 0,02—0,5 n unvollständig verläuft und nur nach dem Auskochen des Schwefelwasserstoffs der Rest des Sulfids ausfällt.

Letzteres dürfte nicht geschehen, wenn die Nichtausfällung nur durch die Löslichkeit des Sulfids in der Säure zu erklären wäre.

Offenbar ist hier der dritte Grund zu suchen, der darin besteht, daß sich das Molybdäntrisulfid in den konzentrierten Schwefelwasserstofflösungen etwas löst:

$$MoS_3 + H_2S \rightleftarrows MoS_4'' + 2\,H^{\cdot} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Erst dann, wenn der Schwefelwasserstoff, wie das die Versuche in 0,5 n-Schwefelsäure zeigen (Tab. VIII, S. 41), ausgekocht worden ist, wird das lösliche Sulfomolybdat durch die Säure vollständig zersetzt, und die letzten Mengen des Molybdänsulfids scheiden sich ab. Die Konzentration der Säure ist dabei zu gering, um aus Löslichkeitsgründen das Sulfid in merklichen Mengen in Lösung zu halten.

Aus allen diesen Versuchen folgt, daß die vollständige Abscheidung des Molybdäns als Sulfid nur nach zweimaliger Fällung, wie das auch andere Autoren empfohlen haben, und nachträglichem Auskochen des Schwefelwasserstoffs erfolgen kann. Arbeitet man aber in verdünnten Säuren nach der hier gegebenen Vorschrift, so genügt auch einmaliges Fällen, nur muß ein kleiner Betrag (0,4 *mg* oder 0,5%) hinzugezählt werden.

Das Verbrennen des Molybdäntrisulfids zu Molybdäntrioxyd.

Weitere Fehler werden in die Molybdänbestimmung durch unvorsichtiges Verbrennen des Sulfids oder durch dessen Glühen bei zu hoher Temperatur hineingebracht. Auch über die optimalen Verbrennungsumstände existiert eine Menge von Vorschriften. Manche Autoren geben überhaupt die Glühtemperatur nicht an, sondern sagen einfach „bei schwachem Glühen" [Berl-Lunge (3)], oder „bei schwachem Glühen des Tiegelbodens, bis sein Inhalt zu weißgelbem Molybdäntrioxyd verbrannt ist" [Biltz (4)]. Auch Hartmann (17) gibt die Temperatur nicht an. In dem Lehrbuch von Treadwell (32, 33) und in der Arbeit von W. D. Treadwell (34) wird dagegen eine Glühtemperatur von 400—450° angegeben. Werz (35) sieht als Höchsttemperatur ebenfalls 450° an. Beim Glühen des Niederschlags in einem großen Porzellantiegel findet Johnson (20), daß noch eine Temperatur von 500—550° zulässig ist. Das Einsetzen einer starken Sublimation oberhalb dieser Temperaturen

haben mehrere Autoren beobachtet (29, 14, 7, 12, 36). Arthur Fischer und J. Weise (12) untersuchten die Sublimation des Molybdäntrioxyds durch Glühen in einem geschlossenen elektrischen Ofen und stellten fest, daß die Sublimation schon oberhalb 400° beginnt. K. Wolf (36) findet, daß das Glühen bei einer Temperatur von 400—450° noch zulässig ist, empfiehlt aber für genaue Arbeiten eine Temperatur von 425°. Damit wäre also die optimale Verbrennungstemperatur festgestellt, wenn nicht in letzter Zeit wesentlich höhere Glühtemperaturen von manchen Autoren angegeben worden wären. In einer Arbeit von P. H. M. P. Brinton und A. E. Stoppel (8), die die Sublimation des Molybdäntrioxyds beim Glühen in einem elektrischen Röhrenofen beim Durchgang eines langsamen Luftstromes untersucht haben, ist nämlich festgestellt worden, daß bei Temperaturen bis zu 500° keine Sublimation erfolgt, zwischen 500 und 600° der Gewichtsverlust aber 0,1 *mg* in der Stunde nicht übersteigt. Die Methode von Brinton und Stoppel verwenden auch Hillebrand (18) und A. S. T. M. (1). Auch Yagoda und Fales (37) erhitzen den Niederschlag bis auf 550° und finden, daß ein Gewichtsverlust des Molybdäntrioxyds nicht stattfindet. Sie haben aber die Temperatur am Boden des Tiegels gemessen, während dessen oberer Teil aus dem Ofen herausragte; folglich erfolgte das Ausglühen bei einer niedrigeren Temperatur. In Anbetracht dessen, daß eine höhere Temperatur das Verbrennen des Niederschlags stark fördert, wäre eine solche nur zu empfehlen [32, 30, 19, 6][1]). Die angewendete höhere Temperatur steht aber in Widerspruch zu den früheren Feststellungen. Deshalb sahen wir uns veranlaßt, auch diese Frage nochmals zu prüfen.

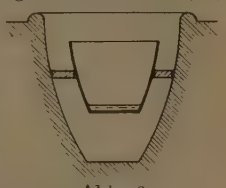

Abb. 6.
Tiegel mit Porzellanring im elektrischen Ofen.

Zur Feststellung der für die Sulfidverbrennung noch zulässigen Höchsttemperatur wurde Molybdäntrioxyd im offenen elektrischen Tiegelofen (Bauart Simon-Müller) auf verschiedene Temperaturen unter Anpassung an die Umstände, wie sie gewöhnlich in der analytischen Praxis vorliegen, erhitzt. Zur Vermeidung von Mißverständnissen ist die Stellung des sich im Ofen befindenden Tiegels hier in Abb. 6 gezeichnet. Die Temperatur wurde am Boden des eingesetzten Tiegels mit Hilfe eines Pt/Pt-Rh-Thermoelementes und eines kalibrierten Millivoltmeters gemessen. Das Thermoelement (ohne Schutzrohr) berührte den Boden des Tiegels. Als Versuchsobjekt wurde Molybdäntrioxyd verschiedener Korngröße gebraucht. Eine geringe Korngröße konnte durch Verdampfen einer Molybdatlösung und 15 Min. dauerndes Ausglühen des

[1]) Zur Förderung der Verbrennung bei 450° werden von manchen Autoren Oxydationsmittel, wie HgO, NH_4NO_3, HNO_3 zum Niederschlag hinzugefügt. Doch komplizieren diese die Arbeit.

Rückstandes auf 450° oder durch ebensolches Glühen des bei möglichst niedriger Temperatur verbrannten Sulfids erhalten werden. Grobkrystallines Oxyd ließ sich durch langsames Sublimieren des feinkrystallinen leicht herstellen. Die Resultate der Glühversuche sind in der Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX.

Glühverluste des Molybdäntrioxyds.

Temperatur des Tiegelbodens	Glühzeit in Stunden	Eingewogenes Molybdäntrioxyd	Glühverlust	Glühverlust in *mg*/Stde.	Mittelwert in *mg*/Stde.	Aussehen des Molybdäntrioxyds
460°	4,17	150	0	0	0	feinkrystallin
460°	3	100	0	0		feines Pulver
500°	3	125	0	0		
500°	2	96	0,4	0,2		feines Pulver
500°	2	115	0,2	0,1		
500°	2,5	115	0,1	0,04		
500°	1	150	0,2	0,2	0,1	feines Pulver
500°	3,17	110	0,1	0,03		grobkrystallin
500°	1,67	110	0	0		grobkrystallin
500°	3,17	150	0,4	0,13		feinkrystallin
500°	5,17	115	0,1	0,02		grobkrystallin
520°	3,40	150	0,6	0,18	0,2	feines Pulver
520°	3,67	107	0,8	0,22		
540°	1	115	0,1	0,1	0,4	sehr grobe Krystalle
540°	2	100	1,4	0,7		feines Pulver
540°	1,5	70	0,7	0,47		
560°	3	110	1,6	0,53		feinkrystallin
560°	2	73	1,1	0,55	0,7	
560°	3	99	3,0	1,07		feines Pulver
560°	2	110	1,2	0,6		feinkrystallin
590°	3,75	130	3,8	1,0	1,2	
590°	1,08	110	1,4	1,3		

Die Sublimation beginnt schon unterhalb 460°, da sich an die Tiegelwände an den kühleren Stellen (oberhalb des Porzellanringes) feine Molybdäntrioxydnadeln ansetzen. Wie schnell jetzt die Sublimationsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt, ist aus Abb. 7 (S. 45) deutlich zu ersehen.

Die Tabelle IX zeigt weiter, daß feinkörniges Oxyd infolge der erheblich größeren Oberfläche viel schneller sublimiert als grobkrystallines. Da bei 500° der Glühverlust kein sehr großer ist, so läßt

sich aus unseren Versuchen folgende Vorschrift zur schnellen Verbrennung des Sulfids zu Oxyd ableiten: der getrocknete Niederschlag wird zuerst zusammen mit dem Papierfilter im Porzellantiegel über einer kleinen Bunsenflamme (bei ungefähr 200—250°) vorsichtig verkohlt, dann aber in einen so hoch vorgeglühten elektrischen Tiegelofen gesetzt, daß der Niederschlag in etwa 15 Min. bei einer Bodentemperatur von 500° verbrennt. Der so ausgeglühte Rückstand ist zwar etwas grau, sein Gewicht verringert sich aber nicht, wenn man ihn bei 460° längere Zeit bis zum Verschwinden der Graufärbung glüht.

Die merkliche Sublimation des Oxyds beginnt somit auch hier bei etwa 460°, was mit den von Treadwell und anderen Autoren angegebenen Glühtemperaturen (400—450°) übereinstimmt. Den von Brinton und Stoppel angegebenen Glühtemperaturen von 500—600° kann deshalb nicht zugestimmt werden.

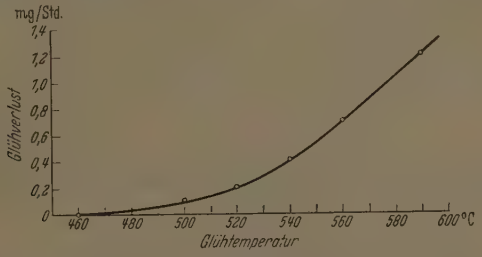

Abb. 7.

Abhängigkeit des Glühverlustes des Molybdäntrioxyds von der Temperatur.

Zusammenfassung.

Als Ursache der unvollständigen Fällung von in Wasser löslichen Molybdaten als Molybdäntrisulfid durch Schwefelwasserstoff lassen sich folgende drei Gründe angeben:

1. die Bildung von Molybdänblau,
2. die Bildung von Sulfomolybdat,
3. die Löslichkeit des Molybdänsulfids in Säuren.

Durch Anwendung von Molybdatkonzentrationen, die 30 *mg*/100 *ccm* nicht übersteigen, oder durch Eingießen des Molybdats in konz. Schwefelwasserstofflösungen kann die Blaufärbung fast vollständig unterdrückt werden. Außerdem dürfen größere Mengen von starken Oxydationsmitteln nicht vorhanden sein, auch Arsen- und Phosphorsäuren nicht.

Die Analysenlösung muß in bezug auf die Säure (Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure) etwa 0,02—0,1 n sein. Dann ist die Sulfidabscheidung am vollständigsten. Druckflaschen sind überflüssig.

Da die Molybdänblaubildung durch höhere Schwefelwasserstoffkonzentration unterdrückt wird, so muß das Einleiten des Gases energisch und in der Kälte erfolgen (5—10 Min. genügen).

Zum besseren Absitzen des Niederschlags und zum Zersetzen des gebildeten Molybdates kocht man die Lösung (etwa 300 *ccm*) weiter auf, ohne den Schwefelwasserstoffstrom zu unterbrechen (Dauer etwa 10 Min.), dann läßt man 1 Stde. erkalten und filtriert.

Der zusammen mit dem Filter getrocknete Niederschlag wird in einem Tiegel auf einer kleinen Bunsenflamme sehr vorsichtig verkohlt; dann wird der Tiegel in einen so hoch vorgeheizten elektrischen Tiegelofen gesetzt, daß die Bodentemperatur des eingesetzten Tiegels sich auf etwa 500° C einstellt. In 15 Min. ist dann die Verbrennung beendet. Die Resultate fallen nur um etwa 0,5 *mg* zu niedrig aus, wenn keine Umfällung des Filtrats vorgenommen wird.

Literatur.

1. Americ. Soc. Testing Materials, Methods of chemical analysis of Metals, S. 45 (1936).

2. Bauer, O. und Deiß, E., Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 2. Aufl., S. 283 (1922).

3. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, Teil 2, S. 1458 (1932).

4. Biltz, H. und Biltz, W., Ausführung quantitativer Analysen, S. 313 (1930).

5. Biltz, W., Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 2963, 2964 (1905).

6. Binder, O., Chem. Ztg. **42**, 255 (1918); vgl. diese Ztschrft. **58**, 229 (1919).

7. Bonardi, J. P., Bur. Mineral Bull. **212**, 83 (1923).

8. Brinton, P. H. M. P. und Stoppel, A. E., Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2454 (1924).

9. Denigès, G., Compt. rend **171**. 802 (1920); vgl. diese Ztschrft. **62**, 380 (1923). Compt. rend. **185**, 777 (1927); vgl. diese Ztschrft. **75**, 426 (1928). Bull. Soc pharm. Bordeaux **65**, 203 (1927). Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 27, 28 (1929); vgl. diese Ztschrft. **84**, 211 (1931). Ann. Chim. (10) **13**, 493, 502 (1930).

10. Dumanski, A. und Aksjonow, Ztschrft. f. chem. Ind. der Koll. **7**, 20 (1910).

11. Feigl, F., diese Ztschrft. **65**, 25, 42 (1924/25).

12. Fischer, Arthur und Weise, J., diese Ztschrft. **51**, 537 (1912).

13. Friedheim, C. und Euler, H., Ber. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 2061 (1895); vgl. diese Ztschrft. **34**, 77 (1896).

14. Groschuff, E., Ztschrft. f. anorg. Chem. **58**, 113 (1908).

15. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. **53**, S. 141 (1935).

16. Guichard, M., Ann. Chim. (7) **23**, 498, 523 (1901); vgl. auch diese Ztschrft. **84**, 210 (1931).

17. Hartmann, W., diese Ztschrft. **67**, 152 (1925/26).

18. Hillebrand, W. F. und Lundell, G. E. F., Applied inorganic Analysis, S. 246, 255 (1929).

19. Hundeshagen, Fr., diese Ztschrft. **28**, 142 (1889).

20. Johnson, Chemical Analysis of Special Steels, S. 157 (1920).

21. Malowan, S. L., diese Ztschrft. **84**, 209, 210 (1931).

22. Maschke, O., diese Ztschrft. **12**, 384, 385 (1873).

23. Mauro, F. und Danesi, L., diese Ztschrft. **20**, 507 (1881).

24. Moser, L. und Behr, M., Ztschrft. f. anorg. Chem. **134**, 49, 67 (1924); vgl. diese Ztschrft. **65**, 186 (1924/25).

25. Niezoldi, O., Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie, S. 28 (1936).
26. Péchard, E., Ann. Chim. (6) **28**, 537, 550 (1893); vgl. auch diese Ztschrft. **82**, 213 (1931).
27. Porter, L. E., Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 138 (1934); vgl. diese Ztschrft. **104**, 124 (1936).
28. Schönn, diese Ztschrft. **9**, 41, 42 (1870).
29. Scott, W. W., Standard Methods of Chemical Analysis, S. 317 (1913).
30. Seligsohn, M., Journ. prakt. Chem. **67**, 470, 772 (1856).
31. Štěrba-Böhm, J. und Vostřebal, J., Ztschrft. f. anorg. Chem. **110**, 81 (1920); vgl. diese Ztschrft. **62**, 64 (1923).
32. Treadwell, F. P. und Hall, W. T., Analytical Chemistry, II, S. 274, 275 (1935).
33. Treadwell, F. P. und Treadwell, W. D., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 10. Aufl., II, S. 244 (1922).
34. Treadwell, W. D., Ztschrft. f. Elektrochem. **19**, 219 (1913); vgl. diese Ztschrft. **54**, 465 (1915).
35. Werz, W., diese Ztschrft. **100**, 241 (1935).
36. Wolf, K., Ztschrft. f. angew. Chem. **31**, 140 (1918); vgl. diese Ztschrft. **58**, 229 (1919).
37. Yagoda, H. und Fales, H. A., Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 1494 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 416 (1937/38).

Neue konduktometrische Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

[Eingegangen am 11. April 1939.]

Unsere seit einiger Zeit durchgeführten elektrometrischen Arbeiten über die Bildung der Selenite in wäßrigen Lösungen haben uns gezeigt, daß einige Metall-Ionen sich gut für die qualitative und quantitative Bestimmung der selenigen Säure eignen.

In früheren Arbeiten haben wir bereits neue Methoden für die potentiometrische[1]) und konduktometrische[2]) Bestimmung der selenigen Säure mit Blei-Ion veröffentlicht, wobei sich ein unlösliches Selenit bildet[3]). Zugleich haben wir festgestellt, daß auch das Silber-Ion, dessen Selenit unlöslich ist[4]), sich vorzüglich für solche quantitative elektrometrische Bestimmung eignet. Auch haben wir in einer früheren Arbeit die Titrationsbedingungen für die potentiometrische[5]) Bestimmung der selenigen Säure mit einem Silbersalz veröffentlicht.

---

[1]) Raluca Ripan-Tilici, vgl. diese Ztschrft. **114**, 412 (1938). — [2]) Raluca Ripan-Tilici, vgl. diese Ztschrft. **114**, 409 (1938). — [3]) Hans Th. Bucherer und F. W. Meier, diese Ztschrft. **83**, 351 (1931). — [4]) Richard Berg und M. Teitelbaum, Ztschrft. f. anorg. Chem. **189**, 101 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 210 (1931). — [5]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **116**, 431 (1939).

Bei dieser neuen potentiometrischen Methode waren der Umstand, daß sich die Potentiale sofort einstellen, sowie auch der bemerkenswerte Sprung, der den Äquivalenzpunkt anzeigt, ein Hinweis dafür, daß dieselbe Reaktion auch für die konduktometrische Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion verwendet werden kann.

Die von uns durchgeführten Versuche, festzustellen, wie sich die Leitfähigkeit während der Bildung des Silberselenits einstellt und wie sie variiert, haben uns gezeigt, daß die Bedingungen für eine solche Titration günstig sind; die Leitfähigkeiten stellen sich sofort ein und der Äquivalenzpunkt wird durch eine bedeutende Steigerung der Leitfähigkeit angezeigt.

Arbeitsweise.

Man verwendet eine Lösung von Natriumselenit oder von seleniger Säure, die bereits mit einer 0,5 m-Natriumbicarbonatlösung neutralisiert worden ist und deren p_H-Wert 9 beträgt. Zu dieser Lösung gibt man das Reagens, die Silbernitratlösung, nach und nach in kleinen Anteilen zu und schüttelt jedesmal kräftig. Die Silbernitratlösung soll 20—25mal konzentrierter sein als die zu titrierende Lösung.

Im Laufe der Titration stellt sich die Leitfähigkeit wie folgt ein. Bei verdünnten Selenitlösungen steigt die Leitfähigkeit ein wenig, bei konz. Lösung nimmt sie ab. In beiden Fällen aber steigt die Leitfähigkeit sofort nach Erreichung des Äquivalenzpunktes stark an.

Tabelle I.

Titration von 50 *ccm* einer etwa 0,01 m-Na_2SeO_3-Lösung.

0,5 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,9608
0,5	1,0000
1,0	1,0492
1,5	1,0921
2,0	1,1368
2,2	1,2321
2,4	1,3419
2,6	1,4570
2,8	1,5710
3,0	1,6810

Knickpunkt bei 2,02 *ccm*
berechnet . . . 2,04 „

Tabelle II.

Titration von 50 *ccm* einer etwa 0,01 m-Na_2SeO_3-Lösung.

0,5 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,9646
0,4	1,0000
0,8	1,0367
1,2	1,0747
1,6	1,1053
2,0	1,1459
2,2	1,2422
2,4	1,3585
2,6	1,4752
2,8	1,5910
3,0	1,7003

Knickpunkt bei 2,02 *ccm*
berechnet . . . 2,04 „

Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse erhalten wir zwei Linien, deren Schnittpunkt dem Äquivalenzpunkt entspricht (Abb. 8, S. 49).

Tabelle III.
Titration von 50 *ccm* einer etwa 0,005 m-Na_2SeO_3-Lösung.

0,5 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,9763
0,2	1,0000
0,4	1,0243
0,6	1,0492
0,8	1,0747
1,0	1,1008
1,2	1,1231
1,4	1,2422
1,6	1,4272
1,8	1,5970
2,0	1,7780
2,2	1,9410
2,4	2,1150

Knickpunkt bei 1,26 *ccm*
berechnet . . . 1,25 „

Tabelle IV.
Titration von 50 *ccm* einer etwa 0,005 m-Na_2SeO_3-Lösung.

0,5 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	0,9194
0,2	0,9455
0,4	0,9646
0,6	0,9920
0,8	1,0161
1,0	1,0450
1,2	1,0704
1,4	1,1882
1,6	1,3641
1,8	1,5320
2,0	1,6950
2,2	1,8570
2,4	2,0210

Knickpunkt bei 1,26 *ccm*
berechnet . . . 1,25 „

Wir haben in den Tabellen I bis V (S. 48/49) die Ergebnisse der Versuche bei verschiedenen Konzentrationen niedergelegt, aus denen die Genauigkeit der von uns vorgeschlagenen Methode ersichtlich ist.

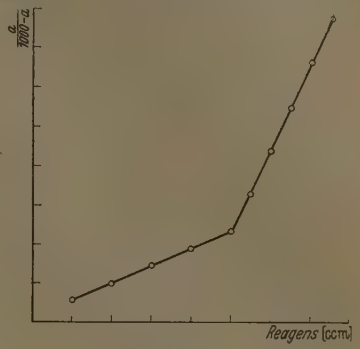

Abb. 8.

Tabelle V.
Titration von 50 *ccm* einer etwa 0,0025 m-Na_2SeO_3-Lösung.

0,5 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	$\frac{a}{1000-a}$
0	1,1008
0,1	1,1322
0,2	1,1552
0,3	1,1930
0,4	1,2222
0,5	1,2573
0,6	1,4450
0,7	1,6880
0,8	1,9500
0 9	2,1750
1,0	2,4130

Knickpunkt bei 0,525 *ccm*
berechnet . . . 0,528 „

Cluj (*Rumänien*), *Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität.*

Fluorescierende Indikatoren II.

Von

K. A. Jensen.

[Eingegangen am 4. Mai 1939.]

In einer früheren Abhandlung[1]) wurden 14 fluorescierende Verbindungen auf ihre Eignung als fluorescierende Indikatoren untersucht. Dabei wurde insbesondere gefunden, daß 3,6-Dioxyxanthon und 3,6-Dioxyphthalsäuredinitril sehr schöne Indikatoren sind; da sie etwa in demselben Gebiet umschlagen wie das β-Methyl-umbelliferon[2]), bieten sie jedoch keinen Vorteil gegenüber dieser Verbindung, die leichter zugänglich ist. Wir haben nunmehr einige Derivate des β-Methyl-umbelliferons untersucht. Obwohl auch dabei kein besonders geeigneter Indikator gefunden wurde, sind die Resultate von Interesse, weil sie den Einfluß der Säurestärke des Indikators auf das Umschlagsgebiet zeigen.

Durch Einführung von Halogenatomen wird die Säurestärke des Umbelliferons erhöht und in Übereinstimmung damit wird das Umschlagsgebiet nach niedrigeren p_H-Werten hin verschoben. Aus demselben Grund liegt der Umschlag des β-Methyl-äsculetins[1]) (6,7-Dioxy-4-methyl-cumarin) bei etwas saurerer Reaktion als der des β-Methyl-umbelliferons (7-Oxy-4-methyl-cumarin). Die substituierten Methyl-umbelliferone fluorescieren nicht so stark wie das Methyl-umbelliferon selbst, die meisten aber immerhin recht stark. Wie beim β-Methyl-umbelliferon findet der Umschlag von sehr schwacher bis starker Fluorescenz statt; die Fluorescenzfarbe ist fast dieselbe in saurer wie in alkalischer Lösung, nämlich blaugrün (etwas mehr bläulich in saurer Lösung). Der Umschlag der Umbelliferone beruht also nicht so sehr darauf, daß bei der Salzbildung eine tiefergreifende Änderung in der Struktur des Moleküls stattfindet (wie bei den Phthaleinen und Sulfophthaleinen), sondern ist im wesentlichen einfach darauf zurückzuführen, daß sie durch die Salzbildung in Lösung gehen.

Die Umschlagsgebiete wurden in filtriertem ultravioletten Licht mittels Pufferlösungen von bekanntem p_H-Wert bestimmt[3]):

	Umschlagsgebiet (p_H-Wert)
8-Chlor-7-oxy-4-methylcumarin	5—7
8-Brom-7-oxy-4-methylcumarin	5—7
6,8-Dichlor-7-oxy-4-methylcumarin . .	4—6
3,6, 8-Trichlor-7-oxy-4-methylcumarin .	3—5

[1]) K. A. Jensen, diese Ztschrft. **94**, 177 (1933). — [2]) C. Bülow und W. Dick, diese Ztschrft. **75**, 81 (1928). — [3]) Darstellung der Verbindungen: K. Fries und H. Lindemann, Ann. der Chem. **404**, 53, 63, 64, 79 (1914).

Das Trichlor-β-methyl-äsculetin (3,5,8-Trichlor-6,7-dioxy-4-methyl-cumarin) fluoresciert dagegen nicht (oder fast nicht); es hat aber im Tageslicht beim p_H-Wert 3—5 einen Umschlag von Farblos in Gelb. Diesem Umschlag entspricht ein Umschlag des Methyl-äsculetins, der früher nicht bemerkt worden ist, der aber beim p_H-Wert 9—10 liegt (von stark blauer bis sehr schwach grüner Fluorescenz). Dieser Umschlag beruht wohl auf der Dissoziation der zweiten Hydroxylgruppe des Methyl-äsculetins. β-Methyl-äsculetin ist deshalb sozusagen als Universalindikator verwendbar: wenn man den ersten Umschlag verwendet, so ist es zur Titration von starken Basen und Säuren und auch von ziemlich schwachen Basen (wie Ammoniak) geeignet; verwendet man den zweiten Umschlag, so kann man auch schwache Säuren titrieren. Die Darstellung dieser Verbindung geschieht bequem nach den Organic Syntheses[1]).

Die Cumarine können nur bei Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe als Indikatoren verwendet werden. 7-Methoxy-4-methylcumarin fluoresciert in wäßriger Lösung nur äußerst schwach violett, und zwar sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung. Dieser Umstand steht auch in Übereinstimmung mit der oben vertretenen Anschauung, daß die Cumarine an sich bei jedem p_H-Wert fluorescieren, daß aber ihr Umschlag von sehr schwacher bis starker Fluorescenz auf der Löslichkeitserhöhung durch die Salzbildung beruht.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. A. Schleicher.

Literatur. H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente nach Wellenlänge geordnet. 2. Auflage. Neu bearbeitet und herausgegeben von Rudolf Ritschl. VIII. 269 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis geb. RM. 28.50.

Das 1926 erschienene Werk von Heinrich Kayser, das damals an dieser Stelle[2]) besprochen worden ist, liegt jetzt in 2. Auflage vor. Die Aufgabe, bei der Neuauflage des Buches unter Beibehaltung seines Charakters und seines Umfanges die Fortschritte der Spektroskopie in den zurückliegenden 12 Jahren zu berücksichtigen, hat Rudolf Ritschl verständnisvoll gelöst. Es ist unmöglich, auf dem zur Verfügung stehenden Raum auch nur andeutungsweise darauf einzugehen, wie groß gerade die Fortschritte auf dem Gebiet der Spektroskopie in analytischer Hinsicht im letzten Jahrzehnt gewesen sind. Es sei nur nachdrücklich

[1]) Siehe die deutsche Ausgabe von R. Asmus, Organische Synthesen. Sammelband, S. 357 (1932); vgl. hierzu diese Ztschrft. **110**, 213/14 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **69**, 51 (1926).

darauf hingewiesen, daß die neue Auflage dieses Standardwerkes für die Spektroskopiker aus Wissenschaft und Praxis gleich unentbehrlich ist.

L. Zehnder, Die tiefsten Grundlagen der Physik und Chemie. 120 Seiten. Verlag von Rascher & Cie. A.-G., Zürich 1938. Preis RM. 2.70.

Die hier vorliegende Schrift ist aus Vorlesungen hervorgegangen, die der Verfasser, der Professor für Physik an der Universität Basel ist, in den Jahren 1935—1938 dort gehalten hat. Eine kurze Besprechung dieser Schrift oder etwa eine Inhaltsangabe ist nicht möglich. Beim Lesen gewinnt man den Eindruck, daß der Verfasser sicher ein Forscher ist, der eigene Wege geht. So hat er schon in den Jahren 1899—1901 auf Grund seiner Arbeiten eine Vorhersage der mitogenetischen Strahlung veröffentlicht. Als Schüler Landolts, der ja sein Landsmann war, und Röntgens, mit dem er befreundet war, hat sich Zehnder viel mit den wichtigsten physikalischen Verfahren, auch mit den Problemen des Atombaues beschäftigt. Es ist deshalb interessant, seinen Ausführungen zu folgen. R. Fresenius.

Qualitative und quantitative Spektralanalyse[1]). Kurze Überblicke über den Stand der Spektralanalyse und Beiträge allgemeinen Inhalts liegen von verschiedenen Seiten vor. W. Seith[2]) berichtet über den Stand der quantitativen Spektralanalyse für 1937, Walther Gerlach[3]) für 1938 und insonderheit von metallischen Proben (Zeiss-Tagung 1938). Man ist über die schon längere Zeit bekannten Nachweisgrenzen nicht wesentlich hinausgekommen, auch sind diese Grenzen für Metalle und Metall-Legierungen auch nur unsicher festzulegen. Der Lichtbogen scheint — insbesondere gegenüber dem Funken — an die Grenze des Erreichbaren zu führen. Durch Anreicherungen, also durch absichtlich herbeigeführte fraktionierte Destillation stark flüchtiger Metalle wie Blei, Zink, Cadmium in schwerflüchtigem Gold, Eisen oder Platin läßt sich die Empfindlichkeit des Nachweises wohl noch steigern. Im Abreißbogen, der den Nachweis vieler Elemente gleichzeitig gestattet, werden offenbar alle möglichen elektrischen und thermischen Anregungsbedingungen durchlaufen. Er gibt also eine Übersichtsanalyse, an die sich zweckmäßig eine spezielle mit stark belastetem Dauerbogen anschließt. Regeln lassen sich hier nicht geben. Konstruktionsänderungen am Abreißbogen sind vorgeschlagen worden von J. van Calker und von K. Pfeilsticker. Ersterer führt die mechanische Unterbrechung mit Hilfe eines Elektromagneten herbei, der die federnde obere Elektrode auf die untere zieht und damit den Bogenstrom schließt. Nun wird der Magnet ausgeschaltet und die sich zurückziehende Elektrode bildet den Bogen. Zwei rotierende Schalter bewirken die periodischen Schaltungen. Pfeilstickers Abreißbogen arbeitet mit Fremdzündung[4]) (s. auch später). Es gelingt der Nachweis von Cl, Br und J, doch ist der Bogen mit mechanischer Unterbrechung für gewisse Zwecke (Lokal-

[1]) Fortsetzung; vgl. diese Ztschrft. **114**, 43 (1938). — [2]) Chem. Fabrik **10**, 381 (1937). — [3]) Metallwirtschaft **17**, 1217 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 35 (1938).

analyse, Untersuchungen in elektrisch schlecht leitenden Ölen und Fetten) nicht zu entbehren. Phosphor in störenden bzw. nicht mehr störenden Mengen in Metallen konnte von K. Ruthardt und W. Rollwagen[1]) mit Hilfe des Abreißbogens nachgewiesen werden, Schwefel ließ sich in einer Geißlerschen Röhre in technisch wichtigen Beträgen nachweisen. Da die Grundlinien der Schwefel- und Selenatome weit im Ultravioletten liegen (bei 1807 und 1826 Å), muß zum empfindlichen Nachweis der beiden Elemente ein Schumann-Spektralapparat mit Flußspatoptik mit Stickstoff- oder Edelgasfüllung verwendet werden, auch darf die Lichtquelle nicht in Luft brennen. Da beide Elemente als Katalysatorengifte bekannt sind, ist ihr empfindlicher Nachweis von Bedeutung. Es gibt keine Form der Materie, die sich nicht ohne chemische Vorbereitung, also unmittelbar, der Untersuchung unterziehen läßt. W. Rollwagen hat Gläser und keramische Massen (Isolatoren) der qualitativen Untersuchung zugänglich gemacht. Ferner ist die Reinheitsprüfung von Säuren, welche zum Aufschluß verwendet werden, z. B. von organischen Materialien, die ihrerseits auf Metalle zu prüfen sind, sorgfältig studiert worden. Man dampft sie in Quarztiegeln mit einem Salz ein, dessen spektrographische Reinheit mehrfach erwiesen ist. Dabei muß man äußere Verunreinigungen durch Brenner, Stativ und Zimmerstaub sorgfältig vermeiden.

Für quantitative Bestimmungen sind heute die Entladungsbedingungen in ihren elektrischen Teilen durch den gesteuerten Funken festgelegt und reproduzierbar, die Leuchtbedingungen durch das Einhalten der Form der Funkenstrecke und der Abfunkvorschriften. Das frühere Verfahren der „Einstellung der Entladungsbedingungen" hat seine Schuldigkeit getan, dagegen bleibt auch heute noch das Intensitätsverhältnis von Bogenlinie zu Funkenlinie und seine zeitliche Änderung von Bedeutung.

Beim gesteuerten Funken liegt zunächst eine Spannung von mehreren Kilovolt an den Elektroden, welche die Luft leitend macht, so daß der Metalldampf aus den Elektroden geliefert werden kann. Diese Entladung ist eine ganz gewöhnliche Bogenentladung mit einer Brennspannung von der Größenordnung von 50 Volt. Sie hat sich nach spätestens 10^{-7} Sek. nach der Zündung eingestellt und brennt als Wechselstrombogen. Die Dampfwolke verläßt die Elektrode und lebt etwa 10^{-4} Sek.; in ihr spielt sich der Emissionsvorgang während und nach der Bogenentladung ab. Die Gleichmäßigkeit dieser Entladung wird wesentlich mitbestimmt durch die Ladespannung des Kondensators im Augenblick des Durchbruches; der rotierende Unterbrecher trennt ihn während seiner Ladezeit von der Funkenstrecke ab, sodaß der Ladevorgang ungestört verlaufen kann.

Der physikalische Vorgang des Abfunkeffektes, der Änderung der Schwärzungsdifferenz mit der Dauer der Entladung, beruht nicht ausschließlich auf einer Vorbearbeitung der Elektrodenoberfläche, sondern in der Ausbildung der leuchtenden Dampfwolke[2]), d. h. in ihrer Fort-

[1]) Metallwirtschaft **15**, 187 (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 32 (1938). — [2]) Siehe auch H. Kaiser, Metallwirtschaft **16**, 1095 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 38 (1938).

bewegung, im Verlauf ihres Verlustes an Wärmeenergie, an Ionen und Atomen und deren Wiederanregung zur Emission. Es werden aber diese Faktoren durch den Zustand, den Abstand und die Größe der Elektroden bedingt. Man kann also von einer Konstitution der Wolke sprechen, die für das Intensitätsverhältnis einer Funken- zu einer Bogenlinie, wie auch für die Absorption, welche eine aus dem Wolkeninneren kommende Emission an der äußeren Schicht erfährt, bestimmend ist. Es zeigen somit auch reine Metalle einen Abfunkeffekt.

Bevor die wissenschaftliche Erforschung noch nicht abgeschlossen ist, können für praktische Fälle nur folgende vier Bedingungen Berücksichtigung finden:

1. Es darf nur gesteuerte Entladung verwendet werden.

2. Elektrodenform und -abstand müssen unter allen Umständen eingehalten werden, und es muß die Oberflächenform so gewählt werden, daß alle Teile der Oberfläche gleichberechtigt sind.

3. Die Größe der Oberfläche muß stets gleich sein. Abfunkkurven verschieden großer Elektroden zeigen bei gleicher Abfunkdauer verschiedenen Verlauf, nicht dagegen bei gleicher Zeit je Quadratmillimeter.

4. Die Zwischenblende muß stets den gleichen Teil der Entladung freigeben, also nicht einmal deren Mitte und ein anderes Mal die Elektrodennähe.

Es wird auf den logarithmischen Charakter der Grundgesetze der Photoplatte und auf die richtige Ermittlung des mittleren Fehlers nochmals verwiesen[1]). Ein Vergleich der Zuverlässigkeit chemischer und spektrographischer Analysen, durchgeführt von ein und demselben Beobachter an der Molybdänbestimmung in Stahl, fällt nach den Angaben von H. B. Vincent und R. A. Sawyer[2]) aus einem amerikanischen Industriekonzern zum Nachteil der ersteren aus.

Wie Versuche im Zeisslaboratorium zeigen, lassen sich auch Tantal und Niob in kohlenstoffhaltigem Stahl nachweisen, obgleich die Carbide beider sehr hohe Schmelzpunkte besitzen. Es kann sogar die Eichkurve des kohlenstoffreien Materials verwendet werden.

Die quantitative Spektralanalyse von Metallen mittels der Flamme und des Flammenfunkens hat H. Lundegårdh[3]) zusammenfassend behandelt. Gegenüber Bogen und Funken zeigt die Flamme gewisse Vorteile. Die Emissionsintensität kann durch Feinregulierung von Gas- und Luftdruck ununterbrochen konstant gehalten werden, das Spektrum ist linienärmer, und es waltet die Grundtherme der Linien hoher Empfindlichkeit der leichter erregbaren Elemente vor. Die Vorgänge sind ausgesprochen thermischer und chemischer, weniger elektrischer Art, und der störende Einfluß von Elementen in hoher Konzentration auf solche in niedriger Konzentration macht sich weniger geltend. Gleichwohl bestehen auch in der Flamme störende Einflüsse; zwar sind in dieser Hinsicht die Alkalien, Eisen, Mangan, Magnesium, Kupfer u. a.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **107**, 357 (1937). — [2]) Journ. appl. Physics **8**, 163 (1937); vgl. diese Ztschrft. **114**, 52 (1938). — [3]) Metallwirtschaft **17**, 1222 (1938); vgl. auch diese Ztschrft. **79**, 345 (1930) und **112**, 349 (1938).

Elemente recht unempfindlich, aber Calcium und Strontium werden stark gestört besonders durch Aluminium, so daß man dieses vorher ausfällen bzw. die Standards mit der gleichen Menge daran versehen muß[1]). Anionen, insbesondere der Schwefel- und Salpetersäure wirken nicht störend, die der Salzsäure bis zu einer Konzentration von 0,2 normal.

Es lassen sich selbst mit Apparaten geringer Dispersion Spektren der linienreichen Elemente, wie Fe, Co, Ni, Mn und Cr bis zu molaren Lösungen verarbeiten. Im Bereich von 2536,5 (Hg) bis 6707,9 Å (Li) emittieren 35 Elemente 330 Linien, von denen 40 Eisenlinien sind. Das Grundspektrum des Mantels der Gasflamme ist das Wasserspektrum; es bildet im Bereich von 3100—4800 Å einen fast kontinuierlichen Hintergrund. Für die Auswertung der Aufnahme hat die Schwärzung dieses „Hintergrundes" dieselbe Bedeutung wie die des Grundmetalles bzw. des Leitsalzes bei der Aufnahme im Funken, d. h. jedoch, daß sich die Auswertung bei der Flamme bequemer bewerkstelligen läßt.

Bemerkenswert ist die Ausnutzung der Photoplatte. Da jedes Spektrum nur die eine Hälfte der Platte beansprucht, kann man auf eine 9 *cm* hohe Platte durch deren Umwenden 80 Spektren aufnehmen. Von diesen dienen 32 den Standards, 5 Stück werden über die ganze Platte verteilt, um deren Inhomogenitäten ausgleichen zu können. Die übrigen 48 dienen der Aufnahme der 24 Proben, welche alle also doppelt aufgenommen werden. Selbstverständlich kommt man auch hier bei geringeren Genauigkeitsanforderungen mit weniger Spektren aus.

Man erreicht die höchste Genauigkeit, wenn man die Probe in Lösung verwendet, was nicht ausschließt, daß sich auch feste Proben (Pulver von Metallen, Erzen, Schlacken usw.) gleichmäßig in der Flamme, z. B. auf einem rotierenden Asbestteller, verteilen lassen. Das Inlösungbringen schließt jede Inhomogenität aus und erleichtert den Vergleich mit der mittelnden chemischen Analyse.

Durch die Anwendung eines in der Flamme überspringenden Funkens kann man den Erfassungsbereich der Flamme auf fast alle Elemente erweitern und so dieselbe Genauigkeit erreichen wie mit der bloßen Flamme. Man verwendet einen intermittierenden Funkenstrom, der ohne Linse genau in dem Blickfeld des Spektrographen steht, und gibt zu allen Lösungen eine gegebene Menge Alkali, z. B. 0,05 Mol/*l* Natrium hinzu. Dieser Zusatz bewirkt die Leitfähigkeit der Flamme, und zwar eine gleichmäßige. Im Grundspektrum treten nun auch Cyan- und Kohlenhydridbanden auf; dieses ist im übrigen ebenso konstant wie das der einfachen Flamme. In einer Tabelle sind die für die quantitative Analyse geeigneten Linien in der Flamme und im Flammenfunken zusammengefaßt. Ihre Aufzählung verbietet sich hier, doch mögen die Elementsymbole genannt werden. Es sind: Li, Na, K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au; Ca, Sr, Ba; Be, Mg, Zn, Cd, Hg; B, Al, Ga, In, Tl; Ti, Zr; Sn, Pb; V; As, Sb, Bi; Cr, Mo, W; Mn, Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd, Os, Pt. Im Text ist noch Te erwähnt. Die Nachweisempfindlichkeit

[1]) Siehe auch T. Török, diese Ztschrft. **116**, 29 (1939).

erreicht bei fast allen 1 mMol/*l* und bei vielen 0,1—0,01 mMol/*l*. Über die elektrischen Bedingungen und Daten des Funkens ist weder aus dem Text noch aus den Abbildungen näheres zu entnehmen.

Aus den einem Vergleich der Flammen- und der (trockenen) Funkenmethode gewidmeten Sätzen mögen folgende hervorgehoben werden. Es ist die erstere einschließlich des Flammenfunkens genereller, da sie sich mehr der chemischen Analyse nähert. Auch wenn größere Probequantitäten vorliegen, wird man mit der Flammenmethode wie mit einer Mikromethode arbeiten können, da der schnelle Umsatz der Lösung im Zerstäuber eine zuverlässige Homogenität garantiert. Die Spektralanalyse kann an Genauigkeit nicht mit den sorgfältigen gravimetrischen Makromethoden wetteifern. Der Autor rechnet bei den Arbeiten in seinem Laboratorium mit 1—2% mittlerem Fehler der Einzelbestimmung, den man bei laufenden Routinearbeiten mit Sicherheit selbst bei chemisch ziemlich unqualifizierten Hilfskräften einsetzen kann, und es ist auch vielfach in der Praxis wichtiger, mit einem solchen konstanten Fehler rechnen zu können, als mit einem Fehler von 0,1%, den ein routinierter Chemiker unter günstigen Umständen erreicht. Mitunter genügt schon ein sicher erkannter, aber konstanter Fehler von 5—10%. Beide, Flamme-Flammenfunke und trockner Funke, haben ihre wichtigen Anwendungsgebiete, die einander aufs beste ergänzen.

Die Kombination bzw. Anwendung des Funkens direkt auf wäßrige Lösungen ist ja, wie bekannt, schon sehr zeitig versucht worden und hat auch ihre Erfolge gehabt. Neuerdings haben P. Jolibois und R. Bossuet[1]) die Eigenschaften dieses Funkens an der Oberfläche eines Elektrolyten studiert, der selbst mit der Kathode in Verbindung steht. Im Funken sind nicht nur die Linien des Wasserstoffs, sondern auch eine ganze Anzahl von denen des Sauerstoffs zu beobachten, so 4943; 4705,3; 4699,2; 4642; 4639; 4596; 4590; 4415; 4340,5; 4190; 4185,7; 4076; 4072,4; 4070 und 3973,5 Å. Sie gehören den mehr oder weniger ionisierten Atomen zu und stammen aus der Dissoziation des OH-Ions. Die erhaltenen Spektren erinnern mehr an Flammen- als an Bogen- und Funkenspektren. Das Auftreten der Linien des in Lösung befindlichen Metalls hängt von den Zusätzen ab. So setzen große Mengen Essigsäure die Intensität der Linien stark herab, während Ammoniumchlorid sie verstärkt. Es gilt dies z. B. für das Mangan, nicht aber für das Magnesium (die benachbarte Magnesiumlinie 2795,5 Å). Als metallische Gegenelektrode dient ein Platindraht, von dem aus ein Gleichstromfunke zur Lösung übertritt. Um eine Erwärmung der Lösung zu verhindern, wird diese vermittels einer Umlaufpumpe durch eine Kühlschlange bewegt. Die benutzte Flüssigkeit enthielt 0,32 *mg* Mn in 20 *ccm*[2]).

Der Einzug der Flammenmethode in das chemische Laboratorium vollzieht sich, so nahe er doch liegt, nur langsam, obgleich auch in anderen Laboratorien erfolgreich damit gearbeitet wird [siehe die Arbeiten von W. H. Jansen, J. Heyes und C. Richter[3]), ferner diejenigen von

[1]) Compt. rend. **203**, 1497 (1936). — [2]) P. Jolibois und R. Bossuet, Compt. rend. **204**, 1189 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft **112**, 352 (1938).

A. P. Snessarew, N. N. Rosanow und P. J. Assoskow[1]) und frühere]. In unmittelbarer Anwendung der Arbeitsweise von H. Lundegårdh haben R. L. Mitchell und I. M. Robertson[2]) die Wirkung von Aluminium auf die Flammenspektren der Erdalkalien studiert und die Beobachtungen Lundegårdhs bestätigt. Richtige Werte werden nach Entfernen der Sesquioxyde gefunden, aber auch das Verhältnis der vorhandenen Calcium- und Strontiummengen macht sich bemerkbar. Es muß daher zur quantitativen Calciumbestimmung eine genügende Menge Strontium zugesetzt werden, umgekehrt bei der Strontiumbestimmung jedoch nicht, da ja Calcium zumeist vorwaltet. Bezüglich der Einzelheiten, auch für die Aluminiumbestimmung, muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. Ferner sei an dieser Stelle verwiesen auf die Dissertation von R. Lindemann[3]) über die „Emissionsspektrographische Aluminiumbestimmung in Aschen biologischer Materialien". R. L. Mitchell[4]) hat auch über die Einrichtung und Ergebnisse spektrographischer Bodenanalysen nach H. Lundegårdh berichtet. Die visuelle spektroskopische Methode zur quantitativen Analyse von Lösungen hat A. K. Russanow[5]) auf Li, K, Na, Ca, Sr, Ba und Tl ausgedehnt. Die Photometrierung beruht auf der Auslöschung der beobachteten Linien mit absorbierenden Lösungen in keilförmiger Küvette. Die Bestimmung dauert 10 Min. und erreicht eine Genauigkeit von 10—15%.

Für die Untersuchung von Salzlösungen ist auch die von G. Scheibe und A. Rivas[6]) empfohlene Methode, die sich der gereinigten Kohle als Elektrode bedient, angewendet worden. Erwähnt sei hier eine „Kritische Untersuchung über die Möglichkeiten der Bestimmung kleinster Mengen Eisen in Kieselsäuren unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen Spektralanalyse" von H. Schlegel[7]). Es wird nach dem Prinzip der homologen Paare, hier Eisen und Kobalt, welch letzteres als Grundsubstanz zugesetzt wird, in salzsaurer Lösung auf Siemens-Plania Spektralkohlen mit dem kondensierten Funken gearbeitet. Der Eisengehalt der zum Aufschluß dienenden Flußsäure-Schwefelsäure wird berücksichtigt. Der günstige Konzentrationsbereich liegt bei 0,25—1,0 γ Fe, die Genauigkeit beträgt 2—8%. Die Arbeit ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie im Vergleich mit dem colorimetrischen Verfahren mittels α,α'-Dipyridyl nach F. Feigl durchgeführt worden ist.

Verwiesen sei ferner auf die Verwendung der Rivasschen Arbeitsweise zur Kontrolle von Testlegierungen durch synthetisch hergestellte Lösungen. Dies zeigt G. Balz[8]) an der Koinzidenz der Analysengeraden von Magnesium in Zink (0,05—0,2% Mg in Zinkspritzgußmetall) einmal aus der Testlegierung, das andere Mal aus der Lösung.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 198 (1937). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 269 T (1936). — [3]) Berlin 1934 und Ztschrft. f. Physik **95**, 6 (1935). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 267 T (1936). — [5]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **6**, 1057 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 817 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 353 (1938). — [7]) Angew. Chem. **49**, 411 (1936) und Beiheft 22, Ztschrft d. Ver. deutsch. Chem. — [8]) Metallwirtschaft **17**, 1231 (1938).

Endlich hat auch F. Rohner[1]) sein Verfahren der Verwendung von Gelatinescheibchen, auf welche die Salzlösung (0,1 *ccm*) gebracht wird, weiter angewendet. Die Verdampfung erfolgt im Hochfrequenzfunken und die Bestimmung erfolgt nach dem Prinzip der homologen Linienpaare. Es werden zwei Analysen goldhaltiger Substanzen mitgeteilt, die 1—3% Gold enthielten. Als Vergleichselement diente zugesetztes Kobalt. Es lassen sich 3 γ Gold noch nachweisen, und die Genauigkeit der Einzelmessung beträgt 5—10%.

Zum Schluß möge hier noch ein allgemein anwendbares Prinzip genannt werden, das dann zur Anwendung gelangen kann, wenn die Linienzahl des zu bestimmenden Bestandteiles sehr klein ist, bzw. wenn es sich um die Spurensuche handelt. In solchen Fällen vergleichen W. Seith und A. Keil[2]) die Z-Linie mit den Linien einer weiteren chemisch bestimmten Verunreinigung oder sie legieren ein bestimmtes Koppelungsmetall in bekannter Konzentration zu und stützen die weitere Beobachtung auf ein homologes Paar für das System K:Z. Ist eine der beiden verwendeten Linien von K und Z jedoch eine Absorptionslinie, so ist der beschriebene Weg nicht gangbar.

Hinsichtlich technischer Einzelheiten sei zunächst auf Vorrichtungen und Maßnahmen für die Zuordnung der Linien eines Spektrums zur Wellenlänge einerseits und zum emittierenden Element anderseits hingewiesen. H. Kircher[3]) schlägt dazu vor, Eisenspektren — es ist dieses Element ja als Bezugselement schon lange in der wissenschaftlichen Spektrographie in Gebrauch — auf Tafeln stark vergrößert herzustellen und die geeigneten Nachweislinien der anderen Elemente darunter zu zeichnen oder besser zu photographieren. Es braucht alsdann das zu durchmusternde Spektrum nur so auf diese Tafeln projiziert zu werden, daß sich die Eisenlinien decken, worauf man die übrigen Elemente sehr schnell ablesen kann. Versieht man die Linien noch mit einer Konzentrationsangabe für ihr Auftreten, so erhält man nach Durchmusterung des ganzen Spektrums eine gute Übersicht über die ungefähre Zusammensetzung. Auf die Brauchbarkeit solcher Spektrenlehren, z. B. für den Nachweis von Vanadin und Titan in Stahl, verweist G. Balz[4]). Ferner verweist er auf den Projektionskomparator von A. Gatterer[5]). Dieser gestattet, zwei Platten beliebig miteinander zu vergleichen.

Zur Ausmessung sehr schwacher diffuser Spektrallinien, z. B. in Ramanspektren, haben A. Simon und F. Fehér[6]) einen sehr einfachen Projektionsapparat konstruiert. Ebenso haben zur unmittelbaren Ablesung von Wellenlängen und Wellenzahlen L. G. Hoxton und D. W. Mann[7]) eine mechanische Vorrichtung gebaut. Dagegen verwendet F. T. Holmes[8]) zur Trennung benachbarter Spektrallinien nach der

[1]) Helv. Chimica Acta **20**, 1054 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 299 (1936). — [3]) Angew. Chem. **50**, 608 (1937). — [4]) Metallwirtschaft **17**, 1226 (1938). — [5]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **58**, 271 (1938). — [6]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **230**, 308 (1937). — [7]) Journ. opt. Soc. America **27**, 150 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 629 (1937). — [8]) Journ. opt. Soc. America **26**, 365 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 110 (1937).

Methode der anomalen Dispersion die absorbierende Wirkung eines Dampfes, der im Zwischengebiet zwischen den beiden Linien stark absorbiert.

Von photometrischen Methoden, welche in der praktischen Spektrographie Anwendung gefunden haben, sei eine von D. H. Follet[1]) angegebene erwähnt. Es wird ein Platin-Stufenfilter mit annähernd gleicher Schwärzungsdifferenz zwischen den einzelnen Stufen vor dem Spalt angeordnet. Man mißt dann die Schwärzung zweier aufeinanderfolgender Stufen in einer der Spektrallinien eines zur Analyse benutzten homologen Paares und die Schwärzung derjenigen Stufen der anderen Linie, deren Schwärzung zwischen denen der beiden erstgenannten liegt. Für die relative Intensität der beiden Spektrallinien wird eine Formel abgeleitet, die zur Ermittelung der relativen Intensität aus den bekannten Schwärzungen der Stufen und den entsprechenden Galvanometerausschlägen dient. Zur Ermittelung des Fehlers wurden Verhältnismessungen der Intensität an den beiden Hg-Linien 2616 und 2598 Å durchgeführt. Es ergab sich ein wahrscheinlicher Fehler von 1,3%. Das Filter wurde dann auch bei bleihaltigen Zinnlegierungen angewendet. Die Herstellung und die Messung mit dem Filter, der Spektrograph, der Funkenerzeuger und die Vorrichtung der Proben werden beschrieben. Für die Aufstellung einer Eichkurve wird allgemein empfohlen, die Spaltweite nicht zu ändern bzw. nach jeder Änderung eine neue Eichkurve aufzunehmen, da ein etwa vorhandener Bandenuntergrund in seiner Intensität von der Spaltweite abhängig ist.

Auch an dem zur Intensitätsmessung benutzten logarithmischen Sektor sind Verbesserungen vorgenommen. M. F. Hasler und R. W. Lindhurst[2]) entwickeln ihn zu einem halbzylindrischen Körper, der vor dem Film rotiert, auf den sie in ihren Gitterspektrographen die Aufnahmen machen. Die Rotationsachse fällt mit der Achse des zum vollen Zylinder ergänzten Halbzylinders zusammen. Außerdem ist sie parallel der Filmebene und senkrecht zur Ebene der Lichtbündel, die die Spektrallinien erzeugen. Bei der Anwendung des beschriebenen Sektors zeigen die Spektrallinien in der Mitte eine Unterbrechung, die um so länger ist, je kleiner die Intensität der Linien ist. Durch geeignetes Vorgehen läßt sich erreichen, daß die Rotation des Sektors ohne Vibration erfolgt. Aus der Theorie ergibt sich, daß sich die Intensitäten zweier Linien umgekehrt wie die Länge ihrer Unterbrechungen verhalten. Auf diese Art werden die Beanstandungen, die an der bisher gebräuchlichen rotierenden Sektorscheibe erhoben werden, beseitigt; es brauchen die Längenmessungen nicht mehr von einer in gewissem Grad unbestimmten Grundlinie aus gemacht zu werden, und es kommt auch nicht mehr die zusammengedrängte logarithmische Skala zur Verwendung.

Größere Genauigkeit bei der Verwendung des logarithmischen Sektors erreicht H. A. Wilhelm[3]) durch die genauere Ausmessung des dünn

[1]) Journ. sci. Instrum. **13**, 221 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4267 (1937). — [2]) Rev. sci. Instrum. **7**, 137 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4331 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 170 (1937).

auslaufenden Endes der Linien. Er verwendet und beschreibt ein neues Okular, in welchem sich eine Skala befindet, sowie eine einer Spektralaufnahme entnommene Linie eines geeigneten Schwärzungsverlaufes, die als Vergleichsnormale zur Bestimmung des Schwärzungsverhältnisses der Linien dient. Die Fehler in der Bestimmung der Intensitäten der Linien werden auf die Hälfte bis ein Drittel herabgesetzt.

Von den Forschungen am Abreißbogen mögen hier die folgenden behandelt werden. T. Kosbahn[1]) hat den Einzelfunken und den Wechselstromabreißbogen in ihrer Verwendbarkeit für die quantitative Spektralanalyse eingehend studiert. Aus den Versuchen und Ergebnissen kann hier nur zusammenfassend berichtet werden, daß im einzelnen die optischen Hilfsmittel der quantitativen Spektralanalyse, insbesondere die Spaltbeleuchtung, diskutiert worden sind. Es wird eine besonders vorteilhafte Beleuchtungsart beschrieben. Auch wird eine Reihe von Untersuchungen sowohl für den Einzelfunken als auch für den Wechselstromabreißbogen durchgeführt bezüglich ihrer Brauchbarkeit für die quantitative Spektralanalyse. Insbesondere wird auf die Reproduzierbarkeit der Lichtquellen und des spektroskopischen Einflusses verschiedener Entladungsbedingungen Wert gelegt. W. Gerlach und W. Rollwagen[2]) empfehlen in ihren „Versuchen zur chemischen Spektralanalyse", den Abreißbogen so einzustellen, daß bei der Berührung der Elektroden ein Strom von etwa 5—10 Amp. fließt und der Bogen nach 3 *mm* Brennweite kurz geschlossen wird, so daß er plötzlich verlöscht. Als Beispiele werden die Nachweise von Antimon in Kupfer und von Gold gegeben. Im gleichen Sinne wie diese Bestrebung und diejenige von W. Rollwagen und K. Ruthardt[3]) geht auch die von J. van Calker[4]) auf eine Begrenzung der Bogenlänge aus. Sie ist veranlaßt durch die Schwierigkeiten, welchen die bisherigen Konstruktionen namentlich bei quantitativen Bestimmungen begegnen, indem eben der Bogen ungleichmäßig abreißt. Anstatt aber den Bogen kurz zu schließen, unterbricht van Calker die Stromzuführung bei einem gewissen Abstand der Elektroden. Die grundsätzliche, denkbar einfache Schaltung zeigt Abb. 9. Die mit C bezeichnete Kapazität von 20—40 MF bezweckt die Unterdrückung des Öffnungslichtbogens. R hat etwa 80 Ohm und V bezeichnet die Vorunterbrechung. Um eine Elektrodenbewegung von gleichbleibender Geschwindigkeit zu erhalten, wurde nicht ein Exzenter, sondern eine herzförmige Scheibe gewählt. Abb. 10 (S. 61) gibt eine Ansicht des Stativs.

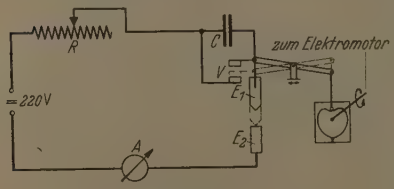

Abb. 9.
Schaltung nach van Calker.

[1]) Ann. der Phys. **25**, 625 (1936). — [2]) Metallwirtschaft **15**, 837 (1936); vgl. auch diese Ztschrft. **112**, 32 (1938). — [3]) Metallwirtschaft **15**, 187 (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 32 (1938). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **234**, 179 (1937).

Die Vorteile der begrenzten Bogenlänge machen sich nicht nur bei festen, metallischen Elektroden, sondern auch bei Salzen und Salzgemischen, insbesondere bei biologischem Material, wie Blut, Urin usw. bemerkbar. Es zeigt sich dies z. B. bei der quantitativen Thalliumbestimmung in Urin. Bei der Durchführung wird bei Salzen und Salzgemischen bzw. Bodenproben eine kleine Menge, von Flüssigkeiten 0,1 *ccm*, auf die untere, leicht konkav ausgedrehte 8 *mm*-Rundkupferelektrode gebracht und die Flüssigkeit mit einem Lenard-Flämmchen bis zur Trockne verdampft. Als Vergleichssubstanz dient die jeweils aufgebrachte gleiche Menge von 0,1 *ccm* einer 1%igen Goldchloridlösung. Die Verwendung der von K. Ruthardt[1]) für die Hochfrequenzanregung empfohlenen „Universal-Vergleichssubstanz" empfiehlt sich im Abreißbogen nicht. Hier ist, und zwar ganz besonders bei der Untersuchung biologischer Substanzen mit ihrer Vielzahl an Bestandteilen, die Möglichkeit der gegenseitigen Beeinflussung zu beachten. So verliert Lanthan seine Eignung als Vergleichselement für die Thalliumbestimmung in Gegenwart von Magensaft, ebenso bei steigenden Natriummengen.

Abb. 10.
Das Abreißbogen-Stativ mit Vorunterbrechung und Elektrodenbewegung gleichbleibender Geschwindigkeit.

Es gilt also für den Abreißbogen, wie auch sonst, daß alle Konzentrationsreihen, die zur Aufstellung homologer Linienpaare zusammen mit einem Vergleichselement aufgenommen werden, dieselben Analysenpartner haben müssen wie die Analysensubstanz selbst. An diese Vorschrift braucht man sich weniger streng zu halten, wenn die zu vergleichenden Elemente die gleiche Abhängigkeit der Intensität von der Art und der Konzentration der Analysenpartner zeigen, wenn also z. B. nur Alkalien vorliegen.

Wichtig ist ferner die Polung. Bei reinen Kupferelektroden, von denen die obere zugespitzt ist, wird das Spektrum funkenähnlicher, wenn die obere Elektrode Kathode ist. In diesem Fall ist die Nachweisempfindlichkeit für fast alle Metalle größer, nicht dagegen für As, P, La und Li, bei denen die Steigerung nur dann eintritt, wenn die obere Elektrode Anode ist.

Dem Prinzip des Pfeilstickerschen Abreißbogens mit Hochfrequenzentladung[2]) folgend, hat van Calker eine Schaltung erprobt, die das

[1]) Virchows Arch. **294**, 200 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 719 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 35 (1938).

dauernde Übergehen der Hochfrequenzfunken an der Analysenstrecke vermeiden soll. Die Abb. 11 zeigt die Schaltung. Die Netzspannung von 220 Volt liegt über dem veränderlichen Widerstand R von etwa 100 Ohm, das Ampèremeter A und zwei Selbstinduktionen L_1 und L_2 liegen an der Analysenstrecke. Es sind Spulen von 70 *mm* Durchmesser mit 350 Windungen aus 1,5 *mm* starkem, einfach emailliertem Kupferdraht. Der Analysenstrecke ist ein Quecksilberunterbrecher parallel geschaltet, bei dem ein Eisenstift unter Petroleum in Quecksilber taucht. Durch Zu- und Ablassen von Quecksilber läßt sich die Eintauchtiefe und damit die Kurzschlußdauer variieren. Über die beiden Kapazitäten C_1 und C_2 von etwa 100 *cm*, welche verhindern, daß die Niederspannung durch die Sekundärspule des Tesla-Transformators fließt, ist die normale Gerlachsche Hochfrequenzanordnung mit dem Niederspannungsteil verbunden. Für den Tesla-Transformator erwies sich ein Übersetzungsverhältnis von primär 5 zu sekundär 120 Windungen als am günstigsten. Die einseitig geerdeten Kapazitäten C_3 und C_4 verhindern, daß etwa noch vorhandene Hochfrequenz in das Netz gelangt.

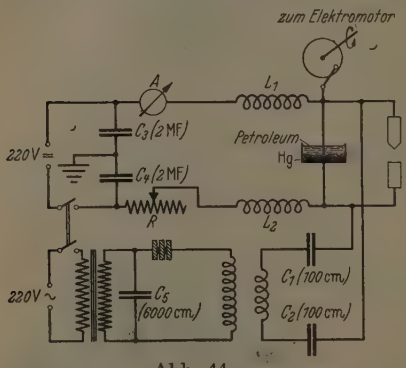

Abb. 11.
Schaltung des selbstzündenden Abreißbogens.

Es erwies sich als zweckmäßig, den Funken in zwei Funkenstrecken von je etwa 0,8 *mm* Plattenabstand zwischen Neusilberplatten von etwa 20 *mm* Durchmesser übergehen zu lassen, die auf wassergekühlte Kühlkörper aufgelötet sind. Der Plattenabstand wird durch Glimmerringe eingestellt, die die Scheiben vollkommen umschließen. Dadurch wird die Verunreinigung der Zimmerluft durch den Metalldampf der Elektroden vermieden.

Oszillographische Aufnahmen an beiden Bogenarten zeigen ganz deutlich die Konstanz der Spannung des Bogens bei der überlagerten Hochfrequenzschaltung, auch treten keine Zündschwierigkeiten mehr auf, wie bei der bisherigen Bauart.

K. Pfeilsticker[1]) begrenzt in seinem neuen Stativ den Bogen nicht nur für die Löschung, sondern auch für die Zündung. Diese erfordert etwa 10000 Volt für 3 *mm* Elektrodenabstand, was durch Überlagerung eines hochgespannten Stromstoßes möglich ist. Dieser muß mit einer gewissen Mindeststromstärke den für den Niederspannungsbogen notwendigen Elektrodendampf erzeugen. Von einer bestimmten, ziemlich kleinen Stromstärke an tritt die Zündung regelmäßig bei allen Elementen

[1]) Ztschrft. f. Metallkunde **30**, 211 (1938).

ein. Für die Niederspannung gilt als Mindeststromstärke 1—2 Amp., als Spannung am besten 220 Volt.

Man kann also im selbstzündenden Abreißbogen von Pfeilsticker mit feststehenden Elektroden arbeiten und somit ein gewöhnliches Stativ verwenden. Die sonst bei Aluminium, Magnesium, Beryllium und Blei auftretende Zündungsbehinderung fällt weg. Stifte aus Aluminium dienten bereits als Hilfselektroden. Man kann weiterhin, was bisher nicht möglich war, die Einzelentladung auf $^1/_{200}$ Sek. verkürzen und die Stromstärke auf 30 Amp. und mehr erhöhen. Solche kurzen Stromstöße erhält man mit Hilfe eines rotierenden Quecksilberunterbrechers, der synchron mit der Hochfrequenz arbeitet. Bei dieser hohen Unterbrechungszahl besteht jede Aufnahme ähnlich wie beim Funken aus einer viel größeren Zahl von Einzelentladungen, wodurch die Genauigkeit erhöht wird.

Die Größe des Elektrodendurchmessers ist nicht unbegrenzt. Im allgemeinen verwendbar sind 5 *mm*; 8 *mm* dagegen sind schon zu groß, da alsdann in vielen Fällen nicht mehr die ganze Fläche bedeckt wird. Dies ist abhängig von Stromstärke und Dauer der Einzelentladung. Je mehr Elektrodendampf entwickelt wird, desto größer ist die getroffene Fläche.

Bei der Frage, ob man zweckmäßiger mit hoher Stromstärke und kurzem Stromfluß oder niedriger Stromstärke und längerer Dauer der Einzelentladung arbeiten soll, wird man sich wohl eher für das letztere entscheiden. Ferner ist bei dieser Frage zu bedenken, daß ja mit wachsender Stromstärke das Spektrum immer funkenähnlicher wird. Dies ist auch von T. Kosbahn[1]) klar gezeigt worden. Pfeilsticker ordnet nunmehr die Elemente je nachdem, ob sie leichter im Bogen oder im Funken auftreten, nach „bogenähnlichen" und „funkenähnlichen" Elementen und sagt: Sie werden, angefangen beim Caesium, dem „bogenähnlichsten" Element, mit steigender Ionisierungsspannung immer „funkenähnlicher" bis zum Helium als dem „funkenähnlichsten" Element. Diese dem Chemiker nicht ganz zusagende Unterscheidung muß hier gebracht werden, da der Autor auch weiterhin davon spricht. Mit der Erhöhung der wirksamen Stromstärke, wie auch mit allen Maßnahmen, welche den Funkencharakter erhöhen und mit welchen auch der Untergrund verstärkt wird, wird auch die Empfindlichkeit der funkenähnlichen Elemente zunehmen. Umgekehrt werden solche Elemente und Linien, die bogenähnlicher sind als der Untergrund, bei kleinerer Stromstärke empfindlicher nachweisbar sein. Dies erwies sich bei der gleichzeitigen Bestimmung von Kalium und Phosphor in Blutserum. Man erhält ersteres gut mit kleinen Stromstärken, dagegen das letztere selbst bei 10 Amp. noch kaum. Erst bei hohen Stromstärken — 25 Amp. — ist Phosphor gut nachzuweisen, Kalium dagegen ungenügend. Der mittlere Fehler beim Arbeiten mit dem neuen Abreißbogen beträgt bei verschiedenen Elementen, welche im Blutserum bestimmt werden, 4—5%.

[1]) a. a. O.

Erzeugt man die oben besprochenen kurzen Stromstöße hoher Stromstärke mit Hilfe einer Kondensatorenentladung, etwa 100 MF parallel der Analysenstrecke, so kann man von einem „selbstzündenden Niederspannungsfunken" sprechen, da ja der Kondensator nicht an Hochspannung, sondern an 220 Volt liegt. Mit diesem selbstzündenden Niederspannungsfunken kann man nun Arsen, Phosphor, Kohlenstoff, also „funkenähnliche" Elemente, empfindlich nachweisen, und es ist dem Autor dieser Nachweis auch für die Halogene gelungen[1]). Es treten die Luftlinien nicht auf wie beim Hochspannungsfunken, und außerdem ist er lichtstärker als dieser, dürfte sich also auch für die Absorptionsspektralanalyse gut eignen.

Die neue Funkenstrecke scheint Schwankungen und Verschiedenheiten infolge wechselnder Verdampfung oder Anwesenheit von Begleitelementen bis zu einem gewissen Grade auszugleichen. Werte von Konzentrationsreihen, die mit Reinaluminium gewonnen werden und bekanntlich auf Legierungen übertragen werden dürfen, gleichen sich bei hoher Stromstärke und niedriger Spannung aus. Es ließen sich jetzt die erhaltenen Al/Fe-Werte auf einer Geraden darstellen. Auch die Einzelabweichungen wurden kleiner. Ebenso wurde die neue Entladungsart mit Erfolg auch für die Manganbestimmung in chrom- und nickelhaltigem Eisen angewendet.

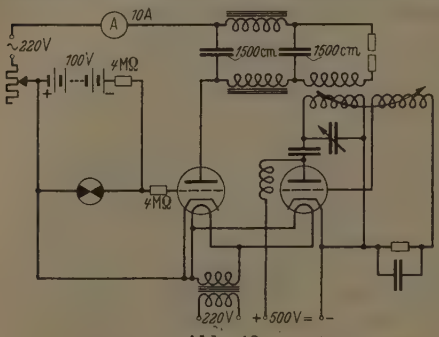

Abb. 12.
Abreißbogen nach Pfeilsticker.

O. Findeisen gibt im Meinungsaustausch zu obigen Ausführungen[2]) eine Änderung der Schaltung an, indem er die Unterbrechung des Bogenstromes durch die praktisch leistungslose Steuerung des Gitters einer Glühkathodenröhre vornimmt[3]). Abb. 12 zeigt die Anordnung durch Gittersteuerung eines Thyratronrohres. Der hochfrequente Strom wird hier mit einem induktiv rückgekoppelten Röhrengenerator erzeugt.

Wie rege das Interesse an diesen Konstruktionen ist, zeigt ein neuerlicher Vorschlag von J. van Calker[4]). Ohne daß damit ein Werturteil über diese Schaltung abgegeben werden soll, muß doch gesagt werden, daß die Erfahrung den Chemiker immer wieder lehrt, mit möglichst einfachem Gerät zu arbeiten. Der genannte Autor hält an der bewegten oberen Elektrode fest, führt aber ihre Bewegung magnetisch herbei. Der obere Arm des bekannten Stativs nach de Gramont (in der Zeissschen

[1]) Vortrag Zeiss-Tagung 1938; ausführlicher Bericht folgt. — [2]) Ausschuß f. spektralanalyt. Metalluntersuchungen, München (1938). — [3]) Ztschrft. f. Metallkunde **30**, 213 (1938). — [4]) Ztschrft. f. techn. Phys. **20**, 55 (1939).

Bauart, Abb. 13) ist in einem Scharnier vertikal schwenkbar; diese Bewegung, durch welche die beiden Elektroden einander genähert oder von einander entfernt werden können, erfolgt durch einen Magneten. Eine Feder hält sonst den oberen Arm in der Horizontalen bzw. führt ihn in diese wieder zurück. Ein weiteres Schaltaggregat besorgt die Ein- und Ausschaltung des Magnetstromes und ist gekoppelt mit der Ein- und Ausschaltung des Lichtbogenstromes. Die Schaltung hierzu kann erfolgen nach den Schematen von J. van Calker[1]), K. Pfeilsticker[2]) oder von W. Seith und K. Ruthardt[3]). Der Antrieb der Schalteinrichtung kann erfolgen durch ein Uhrwerk, einen Elektromotor oder durch die Steuerung eines Gitters einer Glühkathodenröhre[4]).

Die besonderen Aufgaben, welche dem mechanisch gezündeten Abreißbogen vorbehalten bleiben, sind die Analysen von Fetten und Ölen, von trockenen Pulvern und Lokalanalysen, nicht aber die Analysen stark oxydierender Metalle (s. o.). Es muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß man durch mehr oder weniger starkes Aufeinanderdrücken der Elektroden, die ja nicht federn, also durch Verstärken des Magnetstromes etwa gebildete isolierende Schichten durchschlagen kann.

Abb. 13.
Abreißbogen nach van Calker.

Die von P. S. Williams und G. H. Scott[5]) vorgeschlagene Elektrodenanordnung für Funkenspektrographie dient speziell der Untersuchung biologischer Materialien. Diese werden an einem Hartglasrohr befestigt und in die Mitte einer Hochfrequenzfunkenstrecke gebracht. Die Optik ist so angeordnet, daß nur das von der Mitte der Funkenstrecke, also im wesentlichen vom Untersuchungsgegenstand kommende Licht zur Analyse verwendet wird.

R. Breckpot[6]) beschreibt ein Bogenstativ für Reihenbestimmungen. Es ist so eingerichtet, daß mit den Elektroden und den Elektrodenhaltern nach jeder Aufnahme zugleich auch die vorderen Teile der waagerechten Arme des Stativs, auf denen sich Metalloxyd niedergeschlagen hat, abgenommen werden können.

Zur Verwendung eines Registriermikrophotometers greifen K.

[1]) a. a. O. — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 719 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 35 (1938). — [3]) Chemische Spektralanalyse S. 26 (1938); vgl. diese Ztschrft. **114**, 425 (1938). — [4]) O. Findeisen, a. a. O. — [5]) Rev. sci. Instruments **6**, 277 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2147 (1936). — [6]) Bull. Soc. chim. Belg. **45**, 375 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 134 (1937).

Konishi und T. Tsuge[1]) zur Messung der Schwärzung der P-Linien von Phosphorstandardlösungen. Sie finden im Bereich von 0,2—8% lineare Abhängigkeit.

Soweit Fragen des Elektrodenabstands und der Netzspannungsänderung hierhin gehören, möge auf Maßnahmen verwiesen werden, welche E. Badum und K. Leilich[2]) getroffen haben, um sich von solchen Änderungen freizumachen. Sie haben speziell an Aufnahmen mit Bleielektroden festgestellt, daß Abstandsänderungen von 1 auf 5 *mm* den Schwärzungsunterschied um 0,1 ändern. Gearbeitet wird mit dem Zeissschen Universalspektrograph und Feußnerscher Anregung und bestimmt wird Antimon in Blei mit Hilfe von Pb 2332,5 und Sb 2311,5 Å. Spannungsschwankungen von 220 auf 200 Volt dagegen ändern nur um 0,04. Zur Beseitigung dieser Störung ändern die Autoren den Elektrodenabstand und regeln ihn nach jeder Aufnahme so ein, daß eine neben dem Spalt aufgestellte Selenzelle am angeschalteten Galvanometer stets den gleichen Ausschlag erzeugt.

Über die Elektroden- bzw. Spektralkohlen berichten folgende Arbeiten. A. Gatterer[3]) hat Markenkohlen systematisch untersucht und von den drei Fabrikaten höchster Reinheit die Linien mit ihrer Intensität tabelliert und die Spektren wiedergegeben. Man kann so von Fall zu Fall entscheiden, zu welchem Fabrikat man zweckmäßig greifen soll. Die quantitative Bestimmung der Verunreinigungen erfolgt nach dem Prinzip der letzten Linien.

Ein Reinigungsverfahren für Graphitelektroden geben G. W. Standen und L. Kovach[4]) an. Die Kohlen werden entweder nach Vorreinigung in Königswasser 23 Stdn. lang in einem besonderen, näher beschriebenen Ofen bei 1000—1100° gehalten und dabei zunächst während 15 Min. mit etwa 50—60 *l* Ammoniakgas und dann dauernd mit Chlorgas, und zwar 150—200 *ccm*/Min. behandelt. Oder aber es werden die Elektroden nacheinander mit Königswasser, wäßrigem Ammoniak, Essigsäure und darauf wieder mit Ammoniak gekocht. Die Behandlung dauert etwa 3 Tage. Nach beiden Verfahren folgt dann noch eine Nachreinigung während $1^3/_4$ Min. mit 10—15 Amp. im elektrischen Bogen. Hier dürfte ein Niederspannungsbogen angewendet werden[5]). Es verbleiben nur mehr Bor und Silicium.

Auf in den Elektroden verborgene Verunreinigungen machen D. A. Webb[6]) und W. A. Roach[7]) aufmerksam. Es können die Verunreinigungen sehr viel stärker herauskommen, wenn man organische Gewebe auf Kohle- oder Graphitelektroden aufbringt. Der Effekt tritt auch mit reinem Natriumchlorid auf. Daher formt Roach das zu untersuchende

[1]) Bull. agr. chem. Soc. Japan **13**, 162 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2037 (1937). — [2]) Angew. Chem. **50**, 279 (1937). — [3]) Ztschrft. d. Ver. Deutsch. Ing. **80**, 129 (1936). — [4]) Proc. Americ. Soc. Testing Materials **35**, II, 79. (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 137 (1936). — [5]) H. Moritz, vgl. diese Ztschrft. **108**, 198 (1937). — [6]) Nature (London) **139**, 248 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4397 (1937). — [7]) Nature (London) **139**, 547 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2037 (1937).

Material, z. B. Pflanzen, Tierzähne, selbst zur Elektrode und vergleicht es mit Elektrodenmaterial aus reinstem Filtrierpapier, das er mit den zu bestimmenden Metallsalzlösungen versieht. Auch J. G. Maltby[1]) hat die gleiche Beobachtung wie D. A. Webb gemacht. Er fand außer den von diesem angegebenen Elementen noch V, Li, Sr und Ba. Weiterhin fand er, daß mit einem gewöhnlichen Spektrographen die Ca-Linien 5270,3 und 5349,5 Å von den empfindlichen Fe-Linien 5269,5 Å und Tl 5350,5 Å nicht getrennt werden können. Er verwendet daher die teuren gereinigten Kohlen, in welchen dann nur noch die beiden Na-D-Linien und die Ca-Linie 4226,7 zu beobachten sind. A. Schleicher.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. C. Mahr.

Literatur. Wilhelm Biltz, Ausführung qualitativer Analysen. 5. Auflage. 180 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1939. Preis geb. RM. 9.60.

Das ausgezeichnete Buch, das an dieser Stelle[2]) wiederholt eingehend gewürdigt worden ist, hat auch in der neuen Auflage seinen besonderen Charakter bewahrt. Einer Empfehlung bedarf es nicht. Es sei aber besonders darauf hingewiesen, daß es eine wertvolle Erweiterung erfahren hat durch die von W. Geilmann gemeinsam mit W. Biltz verfaßten „Analysenvorschläge für besondere Fälle". Die Einteilung des Buches in die drei großen Kapitel „Analyse auf trockenem Wege", „Analyse auf nassem Wege" und „Prüfung auf Säuren" läßt erkennen, welch breiten Raum die Lötrohranalyse einnimmt. die sonst oft stiefmütterlich behandelt wird.

Wilhelm Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (mit Ausnahme der quantitativen Analyse). 415 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1939. Preis geb. RM. 8.—.

Das vorliegende neue Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum verdient besondere Beachtung. Es sucht eine enge Verbindung zwischen allgemeiner anorganischer Chemie und qualitativer Analyse herzustellen, um die Ausbildung der Studierenden auf eine möglichst breite Grundlage zu stellen. Dementsprechend weicht die Anordnung in vieler Hinsicht von der sonst üblichen ab. In der kurzen Einleitung wird klar herausgestellt, daß der Studierende nicht allein analysieren, sondern dabei auch die allgemeine und anorganische Chemie erlernen soll. Es folgen theoretische und praktische Vorbemerkungen. Dann werden die wichtigsten Nichtmetalle und einige ihrer Verbindungen besprochen, hierauf die Alkalimetalle, die Erdalkalien, die Metalle der Schwefelammonium- und der Schwefelwasserstoffgruppe, anschließend die Edelmetalle, die Metalle Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 220 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2717 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 575 (1913); **82**, 86 (1930).

Wolfram, die seltenen Erden sowie Zirkon, Hafnium und Thorium. Die folgenden Kapitel behandeln die eingangs noch nicht berücksichtigten Nichtmetalle (die Halogene, die Elemente der Schwefelgruppe, der Stickstoff- und Phosphorsäuregruppe und schließlich Kohlenstoff, Silicium und Bor). Den Abschluß bilden der systematische Gang der Analyse in Tabellenform sowie Tabellen der spezifischen Gewichte der wichtigsten Säuren und Laugen. Sehr geschickt ausgenutzt sind die Innenseiten des Buchdeckels. Vorne findet man eine kurze Anleitung für die erste Hilfe bei Unfällen und am Schluß das periodische System der Elemente und die neueste Atomgewichtstabelle.

Dem Zweck des Buches entsprechend wird eine große Anzahl von Präparaten und Versuchen knapp und klar beschrieben. Das Buch wird sich sicherlich bald viele Freunde erwerben.

H. Riesenfeld, Lehrbuch der anorganischen Chemie. Zweite, neubearbeitete Auflage. 706 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Wien 1939. Preis geb. RM. 16.—.

Riesenfelds Lehrbuch der anorganischen Chemie ist beim Erscheinen an dieser Stelle[1]) besprochen worden. In der nach verhältnismäßig kurzer Zeit notwendig gewordenen Neuauflage ist eine Reihe von Abschnitten neu bearbeitet worden (Atomchemie, Radioaktivität, Isotopie und Valenz). Besonderes Interesse verdient das neu eingefügte Kapitel über Isomerie und Isotopie bei Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser. Obwohl auch sonst manches neu hinzugekommen ist — bei vielen Elementen ist ein Abschnitt über ihr biochemisches Verhalten eingeschaltet, das im Vordergrund des Interesses steht —, ist es gelungen, den Umfang des Buches annähernd beizubehalten. An der bewährten Anordnung ist nichts geändert worden.

O. Niezoldi, Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 175 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis brosch. RM. 6.90.

Die erste Auflage des kleinen Buches ist vor noch nicht 3 Jahren erschienen und heute liegt bereits die zweite, vermehrte und verbesserte Auflage vor. Wie in der Besprechung der ersten Auflage[2]) gesagt worden ist, handelt es sich in erster Linie um technische Methoden, die in den Laboratorien der Eisen- und Stahlindustrie zur Anwendung gelangen. Neu aufgenommen sind die potentiometrischen und photometrischen Verfahren, die immer größere Bedeutung bei der Stahluntersuchung gewinnen. Außerdem wird ein Gang der Untersuchung von Leichtmetall-Legierungen auf Magnesiumbasis mitgeteilt. Auch werden Vorschriften für die Aufarbeitung von Molybdän- und Silberlösungen gegeben.

W. Prodinger, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Die chemische Analyse. 37. Band Zweite Auflage. 204 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1939. Preis geb. RM. 18.80.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 98, 50 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. 106, 199 (1936).

Seit der Besprechung der 1. Auflage des vorliegenden Buches an dieser Stelle[1]) sind noch keine zwei Jahre verflossen, ein erfreuliches Zeichen für das Interesse, das dem Buch entgegengebracht worden ist. Sein Verfasser hat die sich ihm bald bietende Gelegenheit, das Werk zu vervollständigen und zu erweitern, nicht ungenutzt vorübergehen lassen. Dementsprechend ist auch der Umfang des Buches gewachsen. Am Schluß der neuen Auflage findet sich eine Zusammenstellung von organischen Reagenzien, die außer den ausführlich behandelten für gewisse Bestimmungen empfohlen worden sind. Vermutlich wird sich der Kreis dieser Reagenzien bei der nächsten Auflage noch erweitern lassen.

R. Fresenius.

Nachweis und Bestimmung des Aluminiums. Zum Nachweis des Aluminiums kann man nach W. E. Thrun[2]) ein quantitatives Filter benutzen, das mit einer Lösung von 0,1% aurintricarboxylsaurem Ammonium und 1% Ammoniumacetat getränkt ist: 1 Tropfen der salzsauren Lösung, die kein Chrom, Phosphat oder Silicat enthalten darf, wird auf das Papier gebracht, nach 1 Min. über Ammoniak gehalten und dann 1 Stde. zum Trocknen liegen gelassen. Aluminium bis zu einer Verdünnung von 1:300000 hinab gibt sich durch Bildung eines dunkelroten Fleckes auf dem hellroten Papier zu erkennen.

Einen neuen, sehr empfindlichen Fluorescenznachweis des Aluminiums beschreiben C. E. White und C. S. Lowe[3]). Das Zinksalz des 4-Sulfo-2,2′-dioxy-azonaphthalins [Pontachrome Blue Black R (Du Pont)] gibt mit Aluminium-Ion auch noch in einer Verdünnung von 1:5000000 unter der Quarzlampe eine orangerote Fluorescenz, die weder durch Beryllium noch durch Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Mangan, Gallium, Indium, Thallium, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Natrium, Kalium, Ammonium, Lithium, seltene Erden, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat und Tartrat gestört wird. Anwesenheit stark gefärbter Ionen, wie Kupfer, Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel, beeinträchtigen den Nachweis, doch kann man in diesem Fall mit einem Überschuß von Natriumhydroxyd fällen und in dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat die Fluorescenzprobe machen. Sechswertiges Chrom muß in der üblichen Weise entfernt werden, Fluorid kann durch Fällen mit Calciumchlorid unschädlich gemacht werden. Zum Nachweis des Aluminiums versetzt man die, notfalls vorher wie oben angegeben behandelte, essigsaure Lösung mit 0,5 *ccm* einer 0,1%igen Lösung des Farbstoffes. Bei sehr verdünnten Lösungen läßt man ½ Stde. stehen, konzentriertere Lösungen geben sofort unter der Ultraviolettlampe die charakteristische Fluorescenz.

In einer mit vielen Beleganalysen versehenen Abhandlung veröffentlichen H. H. Willard und N. K. Tang[4]) die Ergebnisse einer Untersuchung über die Fällung des Aluminiums mittels Harnstoffs.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 205 (1937). — [2]) Journ. Chem. Education **14**, 281 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2040 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 430 (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 357 (1937).

Sie finden, daß Aluminium aus einer Lösung, die in 100 *ccm* 4 *g* Harnstoff, 10 *g* Ammoniumchlorid und 1 *g* Ammoniumsulfat enthält, quantitativ gefällt wird, wenn man die Lösung nach dem ersten Erscheinen einer Trübung noch 1—2 Stdn. weiterkocht, wodurch sich der p_H-Wert auf 6,5—7,5 einstellt. Eine einfache Fällung gibt eine sehr gute Trennung von 0,1 *g* Al von 1 *g* Ca, Mg und Mn, während die Trennung vom Ni, Co, Zn und Cu zwar nicht vollständig, aber besser als die bei der einfachen Ammoniakfällung ist. Ersetzt man in der Lösung das Sulfat durch 5 *g* Bernsteinsäure, so fällt bereits beim p_H-Wert 4,2—4,6 das basische Succinat als dichter, gut filtrierbarer Niederschlag. Neutralisiert man die heiße Lösung sorgfältig mit Ammoniak bis zum beginnenden Umschlag von Methylorange (Ammoniaküberschuß jedoch unbedingt vermeiden!), so wird die für die quantitative Fällung erforderliche Zeit des Kochens stark abgekürzt. Nach diesem Verfahren läßt sich 0,1 *g* Aluminium in befriedigender Weise von 0,1 *g* Ni oder Co, von 1 *g* Ca, Ba, Mg, Mn und Cd trennen. Versuche, wenige Milligramme Al neben je 1 *g* Ni und Co zu bestimmen, hatten ebenfalls Erfolg. Wenn man das Aluminiumoxyd in einem Wasserstoffstrom glüht, um das Zink zu verflüchtigen, so kann man in gleicher Weise auch 0,1 *g* Al von 1 *g* Zink durch einmalige Fällung trennen. Kupfer und Eisen müssen durch Phenylhydrazin (2 *ccm* auf 500 *ccm* Volumen) reduziert werden. Einmalige Fällung erlaubt dann, 0,1 *g* Al neben 0,2 *g* Eisen zu bestimmen, während eine doppelte Fällung gestattet, 0,1 *g* Al von 1 *g* Eisen oder sogar 0,03 *g* Al von 2 *g* Eisen zu trennen. Als Waschflüssigkeit verwendet man eine 1%ige Bernsteinsäurelösung, die mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert wurde.

An dieser Stelle seien schließlich noch die Versuche von K. P. Young und M. C. Lay[1]) erwähnt. Hierbei wird das Aluminium mit einer Lösung von 100 *g* Salicylsäure und 50 *ccm* konz. Ammoniak in 420 *ccm* Wasser unter Aufkochen als basisches Salicylat gefällt, mit warmem, etwas ammoniumsalicylathaltigem Wasser gewaschen und dann zum Oxyd verglüht.

S. J. Fainberg und E. M. Tal[2]) ändern die Methode von Th. Heczko[3]) zur Bestimmung von Aluminium in Gegenwart von Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer insofern ab, als sie die mit Weinsäure versetzte ammoniakalische Lösung nach dem Zusatz von Kaliumcyanid nicht mit Schwefelwasserstoff behandeln, sondern mit Natriumsulfit versetzen und darauf das Aluminium mit Oxin fällen.

S. P. Moltschanow[4]) beschreibt eine verbesserte Elektrolysierzelle, die auf 1 *g* Ausgangssubstanz 250 *g* Quecksilber als Kathode enthält und zur elektrolytischen Abscheidung der mit dem Aluminium legierten Metalle Eisen, Molybdän, Kupfer und Nickel als Amalgame

[1]) Contr. Inst. Chem. Nat. Acad. Peiping **1**, 181 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3203 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1307 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3631 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **103**, 211 (1935). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1518 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2040 (1937).

dient. Nach 3—4stündigem Elektrolysieren in der in den Einzelteilen auswechselbaren Apparatur ist alles Eisen abgeschieden. Wenn man dann das Mangan nach der Persulfatmethode abgeschieden hat, kann man das Aluminium mit Ammoniak ausfällen.

H. Pinsl[1]) berichtet über Versuche, in Aluminium- und Magnesiumlegierungen das Eisen, Mangan und Kupfer photometrisch zu bestimmen. Nach seinen Erfahrungen verfährt man am besten wie folgt: 0,5 *g* des Metalls werden in Natronlauge gelöst, der metallische Rückstand wird abfiltriert und im Filtrat das Silicium mit der Molybdatreaktion bestimmt. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung aufgefüllt. In Anteilen, die je 0,1 *g* Einwage entsprechen, wird das Eisen als Rhodanid und das Mangan als Permanganat (Oxydation mit Persulfat) colorimetrisch bestimmt. In dem Rest der Flüssigkeit, entsprechend 0,3 *g* Einwage, wird das Kupfer auf Grund der Blaufärbung mit Ammoniak bestimmt. Die mit dem Zeiss-Pulfrich-Photometer vorgenommenen Messungen liefern Ergebnisse befriedigender Genauigkeit, die insgesamt in etwa 70 Min. zu erhalten sind.

K. Steinhäuser[2]) besprach in einem Vortrag auf der 50. Hauptversammlung des V. D. Ch. in Frankfurt a. M. die neueren Analysenmethoden zur Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Aluminium. Die das Grundsätzliche der Verfahren berührenden Ausführungen eignen sich nicht für einen kurzen Auszug und sollen deshalb hier nicht besprochen werden, zumal das Referat des Vortrags leicht zugänglich ist.

Ebenfalls in einem Vortrag berichteten G. B. Brook und A. G. Waddington[3]) über die Bestimmung von Aluminiumoxyd im Aluminiummetall. Diese gelingt leicht beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom[4]), wobei das Aluminium verflüchtigt wird. Der im Platin-, Quarz- oder Porzellanschiffchen verbleibende Rückstand wird geglüht, das Eisen analytisch abgetrennt und Al_2O_3 als Differenz bzw. nach dem Fällen mit Oxin bestimmt. Das Verfahren ist für alle aluminiumhaltigen Stoffe, wie Schlacken, Abfälle, Granalien usw., gut brauchbar. Es wurde an Stoffen mit weniger als 1% bis zu 65% Oxydgehalt geprüft. Die oft angewendete Methode, das Aluminiumoxyd durch vollständige Oxydation der Einwage aus der Gewichtszunahme indirekt zu ermitteln, gibt im allgemeinen unrichtige Ergebnisse, da wechselnde Mengen des Oxyds als Hydrat vorliegen.

L. H. Callendar[5]) macht erneut darauf aufmerksam, daß bei der Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen dann Verluste durch Hydridbildung auftreten, wenn die Legierungen vorher bei etwa 550° bis 570° getempert und dann in dem von H. V. Churchill, R. W. Bridges und M. F. Lee[5]) empfohlenen Gemisch aus 675 *ccm* konz. Schwefelsäure, 338 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und 338 *ccm* Salzsäure

[1]) Aluminium **19**, 439 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3204 (1937). — [2]) Angew. Chem. **51**, 35 (1938). — [3]) Chem. Fabrik **10**, 453 (1937). — [4]) G. Jander und W. Brösse, vgl. diese Ztschrft. **77**, 147 (1929). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 533 (1937).

(D 1,16) gelöst worden sind. Eine Erwiderung der zuletzt genannten Autoren bestätigt diesen Befund, stellt jedoch fest, daß solche Legierungen, die nur auf 300° erhitzt werden, sich einwandfrei durch Lösen in dem Dreisäuregemisch auf Silicium untersuchen lassen. Bei Legierungen mit unbekannter thermischer Vorgeschichte und mit hohem Magnesiumgehalt ist die Anwendung des Säuregemisches jedoch nicht empfehlenswert.

L. Moreau[1]) weist darauf hin, daß die Schätzung des Gasgehaltes einer Aluminiumschmelze aus der beim Erstarren freiwerdenden Gasmenge genauer wird, wenn das Erstarren im Vakuum erfolgt, und beschreibt die Ausführung und die Fehlerquellen derartiger Gasbestimmungen. C. Mahr.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Elisabeth Drexler-Kommerell.

Literatur. Hermann Staudinger, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Dritte, neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von W. Kern. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. XVI, 157 Seiten. Preis steif geh. RM. 6.90.

Hermann Staudinger hat seinerzeit als erster einen Analysengang zur Trennung und Identifizierung organischer Substanzen aufgestellt und in seiner Anleitung zur organischen qualitativen Analyse veröffentlicht. Dieses wichtige Laboratoriumsbuch ist bei seinem Erscheinen an dieser Stelle[2]) eingehend besprochen worden. Auch die 2. Auflage ist seinerzeit angezeigt worden[3]). Nunmehr liegt die 3. Auflage vor, die Staudinger unter Mitwirkung seines langjährigen Assistenten W. Kern neu bearbeitet hat. Wenn auch die Anleitung in erster Linie als Laboratoriumsbuch gedacht ist, das die Studierenden während ihres organischen Praktikums in die organische Chemie einführen soll, so wird doch gar mancher in der Praxis stehende Chemiker zu dem Buch greifen, wenn er Aufgaben zu lösen hat, die in das Gebiet der qualitativen Analyse organischer Substanzen fallen. Deshalb sei auf das Erscheinen der 3. Auflage des bekannten Buches nachdrücklich hingewiesen.

V. Grignard †, G. Dupont und R. Loquin, Traité de chimie organique. Band XIV. 599 Seiten. Verlag von Masson & Cie., Paris 1939. Preis geb. fr. 200.—.

Von dem auf etwa 20 Bände berechneten Handbuch der organischen Chemie liegt jetzt der vierzehnte Band vor. Er behandelt die stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Kohlensäure sowie die organischen Arsen-, Phosphor- und Siliciumverbindungen. Das große Kapitel über die stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Kohlensäure hat A. Guillaumin verfaßt. Die organischen Arsen- und Phosphorverbindungen behandelt

[1]) Bull. Ass. techn. Fond. **10**, 446 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1074 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **65**, 332 (1924/25). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **79**, 218 (1930).

Ch. Courtot in einem wesentlich kürzeren Abschnitt, den Schluß bildet das kleine Kapitel über die organischen Siliciumverbindungen, das F. S. Kipping und J. Doeuvre bearbeitet haben. Der vorliegende Band, der in der gewohnten sorgfältigen Bearbeitung der früheren Bände[1]) vorliegt, behandelt einen ebenso wichtigen wie interessanten Abschnitt der organischen Chemie. In ihrer Arbeit wurden die Herausgeber auch diesmal wieder von P. Baud, dem Generalsekretär, unterstützt.

R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Über die Bestimmung von aliphatischen Nitraten durch Titration berichtet J. W. H. Oldham[2]). Bei der Ausführung dieser Methode löst man 0,1—0,04 *g* eines aliphatischen Nitrats in 10—15 *ccm* heißem Eisessig und versetzt mit einem Überschuß von 0,1 n-Titansulfatlösung, die vorher mit Zinkamalgam reduziert worden ist. Nun wird die Lösung 20 Min. gekocht und der Überschuß an Titansulfat durch Titration der heißen Lösung mit einer Eisenalaun-Standardlösung mit Methylenblau als Indikator bestimmt. Die Berechnung hat die Beobachtung zu berücksichtigen, daß jede Nitratgruppe nur 7,5 Atome an Stelle der theoretischen 8 Atome des Titans fordert.

In der Arbeit wird an Hand einer Reihe von Analysenergebnissen gezeigt, daß die Methode bei verschiedenen Typen von Nitraten von Kohlenhydraten anwendbar ist. Außerdem werden zwei Fälle aufgeführt, in denen eine Nitrogruppe als Substituent im aromatischen Ring enthalten ist. In diesen Fällen werden bei der Reaktion nur die Nitrat-, nicht die Nitrogruppen erfaßt. Der Verfasser erwähnt ferner, daß nach der Methode schnell gearbeitet werden könne und daß sie konstante Werte ergebe, jedoch nicht zur Bestimmung von anorganischen Nitraten Anwendung finden könne.

Als J. Dewar und G. Brough[3]) die von Oldham beschriebene Methode zur Analyse von Nitraten frisch synthetisierter Zuckerderivate anwenden wollten, fanden sie, daß die Methode bei solchen Bestimmungen voneinander abweichende Ergebnisse liefert. In einer Arbeit „Bestimmung von Nitratgruppen in Kohlenhydraten" zeigen sie deshalb, daß die Reduktion der Nitratgruppen mit Devardascher Legierung und die Bestimmung des entstehenden Ammoniaks unter Verwendung der üblichen Kjeldahl-Apparatur eine für diesen Fall günstigere Bestimmungsart bildet. Zunächst wurde die Stickstoffbestimmung an einer Substanz mit bekanntem Nitratgehalt (Monoacetyl-isopropylidenfructosedinitrat) auf folgende Weise durchgeführt: Eine gewogene Probe wurde in einem 250 *ccm*-Rundkolben, der mit der üblichen Kjeldahl-Apparatur verbunden war, unter Schütteln aus einem Tropftrichter mit 100 *ccm* alkoholischer Kalilauge (10 *g* Kaliumhydroxyd in 400 *ccm*) versetzt zur Lösung der Probe. Darauf wurden 50 *ccm* etwa 2 n-Natronlauge und vorrätige alkalische Lösung Devardascher Legierung zugegeben, worauf

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 144 (1936); **105**, 299 (1936); **110**, 44 (1937); **113**, 51 (1938); **115**, 47 (1938/39). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 236 T (1934). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 207 T (1936).

heftige Ammoniakentwicklung einsetzte. Nach 10 Min. wurde noch etwa 30 Min. lang erhitzt bis zur Beendigung der Reaktion. Das Ammoniak wurde in 10 *ccm* etwa 0,1 n-Salzsäure geleitet und zuletzt der Überschuß an Salzsäure mit etwa 0,1 n-Natronlauge bestimmt. Nun wurde berechnet, wieviel Stickstoff und damit Nitrat des bekannten Präparates 1 *ccm* überschüssiger Salzsäure entspricht. Entsprechend dieser Nitratbestimmung einer bekannten Substanz kann man nun andere Substanzen analysieren und danach ihren Nitratgehalt berechnen. Die Methode zeigt befriedigende Ergebnisse. Auch wird an zwei Beispielen bewiesen, daß durch die beschriebene Methode nur der Stickstoff der Nitratgruppe bestimmt wird, auch wenn die Substanz neben Nitratgruppen Nitrogruppen enthält. Elisabeth Drexler-Kommerell.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. Handbuch der Lebensmittelchemie. Begründet von A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans. Herausgegeben von A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer, J. Großfeld. 4. Band. Fette und Öle. XXI, 966 Seiten mit 247 Abbildungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis RM. 135.—, geb. RM. 138.60.

Von dem von A. Bömer†, A. Juckenack und J. Tillmans† begründeten Handbuch der Lebensmittelchemie, über dessen bisher erschienene Bände an dieser Stelle[1]) eingehend berichtet worden ist, liegt jetzt auch der 4. Band vor, der Fette und Öle, Lipoide, Wachse, Harze und ätherische Öle behandelt. Auch für diesen Band haben die Herausgeber A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer und J. Großfeld, soweit sie die einzelnen Abschnitte nicht selbst bearbeitet haben, Mitarbeiter gefunden, die auf den von ihnen behandelten Gebieten über besondere Erfahrungen verfügen. Die allgemeinen Methoden zur Untersuchung von Speisefetten sind von A. Bömer† und J. Großfeld bearbeitet, ebenso die präparative Darstellung der Fette und Fettbestandteile, sowie die Abschnitte über Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften der Speisefette. C. Griebel behandelt die mikroskopische Untersuchung der ölliefernden Samen und Früchte, W. Halden die Lipoide (Lipo-Vitamine) und R. Grau Wachse, Harze, ätherische Öle und Fruchtäther. Der Abschnitt „Deutsche Gesetzgebung über Fetterzeugnisse" stammt von H. Holthöfer, während die ausländische Gesetzgebung von E. Bames bearbeitet worden ist. Am Schluß des Bandes finden sich zahlreiche wichtige Tabellen, die dem Lebensmittelchemiker besonders willkommen sein werden.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **93**, 48 (1933); **96**, 223 (1934); **101**, 119 u. 442 (1935); **106**, 225 (1936); **113**, 296 (1938); **115**, 454 (1938/39).

Nunmehr liegen die ersten sieben Bände und der erste Teil des 8. Bandes des neun Bände umfassenden, für den deutschen Lebensmittelchemiker so wichtigen Handbuches vor.

Konrad Bernhauer, Gärungschemisches Praktikum. 2. Auflage. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. XX, 317 Seiten mit 40 Abbildungen. Preis brosch. RM. 15.—, geb. RM. 16.50.

Bernhauers Gärungschemisches Praktikum ist unseren Lesern bei seinem Erscheinen an dieser Stelle[1]) besonders empfohlen worden. Die Tatsache, daß nach 2 Jahren bereits eine neue Auflage vorliegt, ist der beste Beweis dafür, daß das Buch einem Bedürfnis entspricht. Man kann aber auch daraus erkennen, daß immer weitere Kreise an der sich lebhaft entwickelnden Gärungschemie größtes Interesse nehmen. Bei der Bearbeitung der 2. Auflage sind die Fortschritte und Erfahrungen auf dem Gebiet der Gärungschemie in den letzten beiden Jahren berücksichtigt worden. Wenn auch an der Anlage des Buches sich nichts geändert hat, so sind doch die Übungsbeispiele sehr sorgfältig daraufhin durchgesehen, ob sie in jeder Hinsicht dem heutigen Stand der Wissenschaft entsprechen; dabei ist ihre Zahl erhöht worden. Umgearbeitet, bzw. neu aufgenommen sind vor allem Übungen, die sich beziehen auf die Erzeugung von Preßhefe (Futterhefe), die Fettsynthese durch Mikroorganismen und schließlich auf die oxydative Gärung der Essigbakterien und Schimmelpilze, bei denen zukunftsreiche submerse Verfahren zur Anwendung gelangen.

E. Abderhalden, Die Grundlagen unserer Ernährung und unseres Stoffwechsels. 4., vollständig neu verfaßte Auflage. VI. 133 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis brosch. RM. 6.—.

Das während des Weltkriegs erschienene Buch fand rasche Verbreitung, so daß schon 1919 die 3. Auflage vorlag. Die soeben erschienene 4. Auflage ist vollständig neu verfaßt worden. Die Einleitung behandelt die Abhängigkeit unserer Ernährung von der Pflanzenwelt und den Kreislauf von Stoff und Energie zwischen Pflanzen- und Tierwelt. Dann werden die für unsere Ernährung erforderlichen Nahrungsstoffe und die beim Vorgang der Verdauung wirksamen Einrichtungen besprochen. Der folgende Abschnitt behandelt das Schicksal der den Körperzellen zugeführten Nahrungsstoffe, den Zellstoffwechsel und seine Regulationen. Hieran schließen sich die quantitativen Betrachtungen des Stoffwechsels. In einem Anhang werden behandelt die Brotfrage, die für bestimmte Muskelleistungen erforderlichen Energiemengen und die Bedeutung der quantitativen Stoffwechselforschung für die Gestaltung der Arbeit. Auf die Schlußbemerkungen sei besonders hingewiesen. Jeder, der sich über die Grundlagen unserer Ernährung und unseres Stoffwechsels unterrichten will, greife zu diesem Buch, das ein Meister seines Faches geschrieben hat.

H. Vogel, Die Technik der Bierhefe-Verwertung. 95 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1939. Preis RM. 6.90.

[1]) Vgl. diese Ztschrft **108**, 426 (1936).

Die Bedeutung der Bierhefe für die Ernährung und die Heilkunde ist bekannt; eine zusammenfassende Darstellung der Hefeverwertung hat aber bisher gefehlt. Diese Lücke schließt das jetzt in der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge", die R. Pummerer herausgibt, als Heft 42 der neuen Folge erschienene Buch. Nach einigen einleitenden Abschnitten, in denen allgemeine Angaben über die Bierhefe und ihre chemisch-biologische Zusammensetzung gemacht werden, wird zunächst die Abfallhefe, ihre Vorbereitung zur technischen Verwertung und ihre Verunreinigung behandelt. Dann folgen Abschnitte über die Bierhefe im Haushalt, Krankenhaus und in der Apotheke, über die Bierhefe als Futtermittel, über das Trocknen der Bierhefe und über die Herstellung der Hefe-Extrakte. Weiter folgen Abschnitte, in denen Glutathion und seine Darstellung, die Darstellung der Hefe-Nucleinsäuren und Glykogen aus Hefe behandelt werden. Im Anschluß daran wird die Darstellung von Vitaminen und Vitamin-Konzentraten aus Hefe besprochen. In dem letzten Teil der Schrift finden sich Abschnitte über bestrahlte Hefe, Ergosterin und Vitamin D, über die Herstellung von Pillenmassen, über verschiedene Hefe-Präparate, über Suppen- und Speisewürzen, über Kunstharze, Seifen, Klebe- und Putzmittel. Eine Übersicht über die Hefeverwertung in Form eines Bierhefestammbaumes bildet den Abschluß. Der Verfasser des klar und verständlich geschriebenen Buches ist der Leiter eines Hefeextraktwerkes, beschreibt also die behandelten Fragen alle aus eigener praktischer Erfahrung heraus.

F. Gstirner, Chemische Vitamin-Bestimmungsmethoden für das chemische, physiologische und klinische Laboratorium. 138 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1939. Preis geb. RM. 12.—.

Da die biologischen Methoden der Vitaminbestimmung zeitraubend und auch kostspielig sind, treten in den letzten Jahren chemische Bestimmungsmethoden mehr und mehr hervor. Gstirner hat nun die in der in- und ausländischen Literatur zerstreuten wichtigsten Methoden zur Vitaminbestimmung gesammelt und in der vorliegenden Schrift zusammengefaßt, so daß jeder über Fragen aus diesem Gebiete sich rasch unterrichten kann. Die einzelnen Kapitel bringen die Methoden für die Bestimmung von Vitamin A und β-Carotin, für Vitamin B_1, für Vitamin B_2, für Pellagra-Vitamine und für die Vitamine C, D und schließlich E.

R. Fresenius.

Mit der spektrophotometrischen Methode zur Bestimmung von Vitamin A und Carotin hat sich N. K. De[1]) befaßt. Will man Vitamin A durch Überführen von Petroläther in Alkohol quantitativ isolieren, so ist vorherige Verseifung und 7—10maliges Auswaschen notwendig. Störende Pigmente können durch Adsorption von Kohle ohne Verluste an Vitamin A beseitigt werden. In einer Chloroformlösung werden Carotin und Vitamin A durch U V-Licht am schnellsten zerstört, in einer Lösung von

[1]) Indian Journ. med. Res. 24, 737 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3361 (1937).

Äther, Petroläther und Alkohol geht die Zerstörung viel langsamer vor sich. Der Verfasser konnte zeigen, daß die Absorptionsmessung vor und nach Bestrahlung einen sehr genauen Wert für vorhandenes Carotin oder Vitamin A ergibt. R. Strohecker.

Über den Schädlingsbefall im Lebensmittelhandel, seine Erkennung, Beurteilung und Verhütung berichtet R. Vaubel[1]). Der Verfasser weist auf zwei Gruppen von tierischen Schädlingen hin: 1. auf die mit bloßem Auge zu erkennenden Raupen der verschiedenen Mottenarten, die Käferlarven und viele Käferarten und 2. auf tierische Schädlinge, die nicht mit bloßem Auge gesehen werden, die Milbenarten und Staubläuse. Die Untersuchungsweise zur Feststellung des Milbenbefalls ist folgende: Ein sauberes Schraubdeckelglas wird zur Hälfte mit Mehl gefüllt, leichtes Klopfen und Stoßen soll gleichmäßiges Anliegen des Mehles an der Wandung bewirken. Man wischt die überstehende Glaswand ab. Nach ungefähr 24 Stdn. erkennt man an der Glaswand die von den Milben gegrabenen, unregelmäßigen Gänge; hin und wieder sind auch einzelne Tiere an der Glaswand zu sehen. Sind keine lebenden Milben mehr vorhanden, so führt nur das Chloralhydratpräparat zum Ziel, wie überhaupt Schlüsse auf die Stärke des Milbenbefalls durch Prüfung des Chloralpräparats zu erhärten sind. R. Strohecker.

Die zur Milchsäurebestimmung in physiologischen Flüssigkeiten geeignete Methode mittels des Lieb-Zacherl-Fuchsschen Apparates erwies sich nach Versuchen von C. Enders und K. Theis[2]) als unbrauchbar für Bier und Würze. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. L. Hänel.

Literatur. W. Huntenburg, Chemie der organischen Kunststoffe. 100 Seiten. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1939. Preis kart. RM. 4.50.

Die vorliegende Schrift bringt auf knappem Raum — einschließlich des Sachregisters umfaßt sie nur 100 Seiten — eine Fülle von Tatsachen in klarer und geschickter Anordnung. Im ersten Kapitel des allgemeinen Teiles wird der Begriff Kunststoff herausgestellt, das zweite Kapitel behandelt die allgemeinen chemischen Grundlagen, das letzte die Einteilung, allgemeine Eigenschaften und Verwendung der organischen Kunststoffe. Im speziellen Teil, der dreiviertel des Umfanges ausmacht, folgt die Besprechung der einzelnen Kunststoffe, die sich in Kunststoffe aus zersetzten Lebewesenstoffen, besonders Kohle und anorganischen Stoffen (Kondensationsprodukte, Polymerisationsprodukte) und in Kunststoffe aus frischen Lebewesenstoffen (Kautschuk, Alkydharze, Kunststoffe aus Kohlehydraten) zergliedern lassen. Einen interessanten geschichtlichen

[1]) Deutsche Lebensm. Rdsch. 1937, S. 287. — [2]) Chem. Ztg. 61, 1003 (1937).

Überblick gibt die Zeittafel am Schluß der Schrift. Sie beginnt mit der im Jahre 1832 von Lüdersdorff gemachten Beobachtung, daß Lösungen von Kautschuk in mit Schwefel behandeltem Terpentinöl nicht klebrige, beständige Kautschukgegenstände liefern, und schließt mit der Erfindung der Polyacrylverbindungen im Jahre 1928. Die Darstellung ist, wie besonders hervorgehoben werden muß, leicht verständlich und sehr anregend. Die Schrift ist jedem, der sich über die Chemie der organischen Kunststoffe rasch orientieren will, sehr zu empfehlen.

Verein Deutscher Ingenieure, Verfahrenstechnik. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1939. Nr. 1 und Nr. 2. VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin 1939. Preis brosch. je RM. 2.75.

Im Auftrag des Fachausschusses für Verfahrenstechnik des VDI gibt die Leitung der Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure seit einigen Jahren eine Schriftenreihe als Beihefte heraus, von denen das erwähnte Heft 1 mehrere allgemein interessierende Aufsätze bringt. So sind für die Leser dieser Zeitschrift die Arbeit von A. Magnus und Fränze Teller „Untersuchungen über Mischadsorption", ferner die Untersuchungen von E. Kirschbaum und F. Gerstner über „Gleichgewichtskurven, Siede- und Taulinien von Äthylalkohol-Wassergemischen bei Unterdrucken" und ein Aufsatz von H. Hausen und R. Schlatterer „Aussichten der Zerlegung von Gasgemischen durch Zentrifugieren" von Bedeutung. Den Schluß des Heftes bildet eine Rundschau über die an anderer Stelle erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der Verfahrenstechnik. Im Heft 2 findet sich folgende allgemeiner interessierende Arbeit von R. Schubert „Adsorption und Adsorptionswärme von Ammoniak an Kieselsäure-Gel in Abhängigkeit von Druck und Temperatur".

H. Niklas, F. Ader, F. Czibulka, F. Kissel und F. Kohl. Düngung und Düngemittel. Band IV. der Literatursammlung aus dem Gebiete der Agrikulturchemie. 1144 Seiten. Helingsche Verlagsanstalt, Leipzig 1938. Preis geb. RM. 45.—.

Die große Literatursammlung aller auf dem Gebiete der Agrikulturchemie erschienenen Arbeiten, die H. Niklas in verdienstvoller Weise herausgibt, werden durch den vorliegenden Band IV weiter vervollständigt. Dieser vereinigt alle auf Düngung und Düngemittel bezüglichen Arbeiten. Die auf dem Gebiet der Agrikulturchemie tätigen Forscher werden die große Erleichterung empfinden, die ihnen diese Literatursammlung bietet und werden dem Herausgeber für seine mühevolle Arbeit dankbar sein. R. Fresenius.

Glas, Keramik. In einer Arbeit: Die Bestimmung des Kohlenstoffs in mit kohlenstoffhaltiger Substanz gefärbten Gläsern untersucht K. Fuwa[1]) die Wirkung des Kohlenstoffgehaltes auf die Glasfarbe. Der Kohlenstoff wird als Graphit, Kohleschwarz und Rohrzucker

[1]) Journ. Japan. ceram. Assoc. **45**, 383 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1645 (1937).

in Gegenwart und auch bei Abwesenheit von Natriumnitrat einem Ausgangsglas mit 72% Kieselsäure, 12% Calciumoxyd und 16% Natriumoxyd zugesetzt. Es wird eine Arbeitsweise zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Gläsern angedeutet.

Zur Analyse farbiger Gläser empfehlen W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen[1]), die Kupferbestimmung nach der jodometrischen Methode von E. de Haën bzw. G. Bruhns[2]) auszuführen. Durch Mitteilung von Versuchsergebnissen beweisen sie die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Eine neuartige vakuumdichte Keramik-Metallverbindung gibt H. Handrek[3]) an. Die gewünschte Dichtigkeit wird bei großer mechanischer Festigkeit selbst bei erheblich voneinander abweichenden Ausdehnungskoeffizienten dadurch erreicht, daß man den Metallteil auf den keramischen Körper aufpreßt oder aufschrumpft. Dem Metall wird dadurch an der Verschmelzungsstelle das Ausdehnungsverhalten des keramischen Körpers aufgezwungen. Zur Dichtung wird ein glasiges Schmelzmittel verwendet, das dem keramischen Werkstoff angepaßt ist.

L. Hänel.

Viscosität. Untersuchungen über die Fehlerquellen bei der Bestimmung der Viscosität mit Hilfe von Capillaren stellt A. Gangloff[4]) an. Es werden verschiedene Verbesserungen an der Eichmethode und an der Apparatur für absolute Viscosimeter bekannt gemacht. Der Gegendruck h wird durch eine Ansaug- und Auslaufmessung bestimmt. Die Konstante k wird durch Vergleichsviscosimeter ermittelt. Ferner wird ein Thermostat beschrieben, der es gestattet, eine Genauigkeit von $\pm$ 0,05° zu erreichen.

Ein neues System mit Ostwald-Viscosimetern, das die Laboratoriumsarbeit beschleunigt, gibt E. H. Zeitfuchs[5]) an. Er füllt in den einen Schenkel des Viscosimeters Öl bis zu einer Marke und drückt es dann bis zu einer anderen Marke hoch, so daß es im anderen Schenkel die Capillare und das Gefäß mit den Meßmarken füllt. Der Ölüberschuß sammelt sich in einem Überlauf. Das Viscosimeter hängt in einem Bad, welches geräumig genug ist, um gleichzeitig mehrere Apparate aufzunehmen. Die Vorrichtung soll ein besonders rasches Arbeiten ermöglichen.

Ein Diagramm für Viscositätsindex für kinematische Viscositäten haben F. H. Garner und Hardiman[6]) aufgestellt. Es basiert auf der Formel von E. W. Dean und G. H. B. Davis[7]), die auf der Saybolt-Sekunde aufgebaut ist. Das Diagramm gilt für kinematische Viscositäten bei 50° und bei 100°.

Ebenfalls ein Diagramm zur Bestimmung des Viscositätsindex gibt M. Roegiers[8]) bekannt. Die Ausgangswerte sind die in Europa

[1]) Glastechn. Ber. **15**, 105 (1937). — [2]) Vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **97**, 161, 171 (1934). — [3]) Ztschrft. f. techn. Physik **17**, 456 (1936). — [4]) Angew. Chem. **50**, 882 (1937). — [5]) Nat. Petrol. News **29**, 68 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4414 (1937). — [6]) Angew. Chem. **50**, 882 (1937). — [7]) Chem. metallurg. Eng. **36**, 618 (1929). — [8]) Angew. Chem. **50**, 882 (1937).

gebrauchten Viscositäten und Temperaturen. Aus den Kurven kann der Viscositätsindex bei 20^0 und bei 100^0 mit Hilfe eines Lineals abgelesen werden.

Weitere Untersuchungen über den Viscositätsindex stammen von Thomas[1]). Er weist auf die Bedeutung des Viscositätsindex beim Anlassen des Motors hin. Es wird eine Kurve aufgestellt, die es ermöglicht, den Index von Ölgemischen direkt abzulesen, wenn die Indices der Komponenten der binären Gemische bekannt sind.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Schaumvermögens beschreibt E. Kraus[2]). Das Verfahren ist auf die Bedürfnisse des Textilchemikers abgestellt. 250 *ccm* der zu prüfenden Flüssigkeit, die das Waschmittel gelöst enthält und auf jede beliebige Temperatur erhitzt werden kann, wird in einen graduierten Meßzylinder von 1 *l* Inhalt gefüllt. Mit einer kreisrunden, durchbohrten Siebplatte von 55 *mm* Durchmesser und 25 gleichmäßig verteilten Bohrungen von 5 *mm* Durchmesser wird die Lösung etwa 20mal ruckartig auf und ab bewegt. Die Platte muß jedesmal über den Flüssigkeitsspiegel gehoben werden. Im allgemeinen ist das maximale Schaumvermögen der bekannten Waschmittel auf diese Weise erreicht; gegen eine weitere Bewegung der Platte ist nichts einzuwenden. Nach dieser Methode läßt sich auch die Haltbarkeit des Schaumes leicht festlegen. Ebenso läßt sich die Schaumzahl bei Gegenwart von verschmutzten Textilien, die zweckmäßig zerkleinert werden, sowie von Ölen und Fetten bestimmen.

In einer Arbeit: Noch etwas über die Schaumzahl beschreibt P. Schwarz[3]) einen billigen Apparat zur Bestimmung der Schaumfähigkeit für die Bedürfnisse der Praxis. Ein Motor treibt ein direkt gekuppeltes Rührwerk, das sich in einem Glaszylinder dreht, dessen unteres Ende zu einer Meßröhre verjüngt ist. Zur Ausführung der Bestimmung werden 100 *ccm* Seifenlösung 1 Min. gerührt und 1 Min. stehen gelassen; dann wird die nicht in Schaum gerührte Seifenlösung in das Meßrohr abgelassen. Temperatur und Konzentration der Lösung und die Tourenzahl des Motors müssen stets konstant gehalten werden. L. Hänel.

---

[1]) Angew. Chem. **50**, 882 (1937). — [2]) Melliands Textilber. **18**, 812 (1937). — [3]) Seifensieder-Ztg. **64**, 69 (1937).